



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**ESTUDO DE TENSOATIVOS NA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

**Autor: Eduardo do Nascimento Ribeiro
Orientador: Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF
2014**



EDUARDO DO NASCIMENTO RIBEIRO

ESTUDO DE TENSOATIVOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Ribeiro, Eduardo do Nascimento.

Estudo de Tensoativos na Recuperação Avançada de Petróleo / Eduardo do Nascimento Ribeiro. Brasília: UnB, 2014. 75p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Maria Del Pilar Hidalgo Falla.

1. Petróleo. 2. Tensoativos. 3. Métodos Especiais. 4. Caracterização. I. Falla, Maria Del Pilar Hidalgo. II. Título.



ESTUDO DE TENSOATIVOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Eduardo do Nascimento Ribeiro

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama-FGA, da Universidade de Brasília, em 25/06/2014 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr^a: Maria Del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Orientador

Prof. Dr.: Luciano Emídio Neves da Fonseca, UnB/ FGA
Membro Convidado

Prof. Dr.: Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2014

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Maria del Pilar por me auxiliar na realização dos experimentos e em adquirir as amostras.

Ao Laboratório de Cerâmicas – Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) por gentilmente fornecer as amostras aqui estudadas.

RESUMO

Para se extrair petróleo de um reservatório em subsuperfície, é necessário que o poço possua condições necessárias para a sua retirada. Uma parte do petróleo é retirada como consequência das condições físico-químicas do poço (despressurização, viscosidade da mistura contida no reservatório, porosidade da rocha, entre outras), porém esses mecanismos de produção possuem limitantes que justificam a aplicação de métodos avançados e robustos que transformem o reservatório em um produtor de petróleo economicamente viável. Esses métodos são divididos em métodos convencionais e métodos especiais de recuperação. São classificados como métodos convencionais de recuperação, todos os processos que estão bem analisados e fomentados na indústria petrolífera; já os métodos especiais subdividem os métodos que não estão muito bem consolidados, necessitando mais pesquisas e resultados que comprovem sua eficácia e aplicabilidade. O trabalho a seguir é focado nos métodos especiais de recuperação secundária em que são aplicados tensoativos na mistura água/óleo com o objetivo de alterar a tensão interfacial e facilitar a extração dos fluidos do reservatório. Foram analisados cinco tensoativos comerciais e testes foram realizados para verificar a possibilidade de utilizá-los na indústria petrolífera. São apresentados a metodologia adaptada no Laboratório de Combustíveis da FGA-UnB e os resultados que abrangem: tensão superficial, a concentração micelar crítica, a medida do pH, a análise do espectro de infravermelho e o ângulo de contato para cada tensoativo, além da revisão teórica, que apresenta os principais conceitos teóricos concernentes ao tema.

Palavras – chave: petróleo, tensoativos, métodos especiais, caracterização.

ABSTRACT

In order to extract oil from a reservoir, it is necessary that the well has required conditions for its removal. A portion of the oil is removed as a result of physical-chemical characteristics of the well (depressurization, viscosity of the mixture in the tank, rock porosity, among others), but these production mechanisms are limited justifying the application of advanced methods that transform the reservoir in an oil producer economically viable. These methods are divided into special methods and conventional recovery methods. As conventional recovery methods, are classified all processes that are well analyzed and promoted in the oil industry; the special methods comprise the methods that are not very well established, requiring more research and results that prove its effectiveness and applicability. The following work is focused on methods of secondary recovery in which surfactants are applied in water/oil with the aim of changing the interfacial tension and facilitate the extraction of reservoir fluids. Five commercial surfactants were analyzed, and tests were performed to verify the possibility of using them in the oil industry. The methodology adapted in the Fuels Laboratory at FGA-UnB along with results covering the surface tension, critical micelle concentration, the pH measurement, the analysis of the infrared spectrum and contact angle for each surfactant are presented, additionally the theoretical review, which presents the main theoretical concepts concerning the topic.

Keywords: oil, surfactants, special methods, characterization.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Mecanismo de produção por gás em solução (Willhite, 1986).....	16
Figura 2.2. Mecanismo de produção por capa de gás (Willhite, 1986).....	17
Figura 2.3. Mecanismo de produção por influxo de água (Willhite, 1986).	18
Figura 2.4. Molécula de surfactante (Sandersen, 2012).	21
Figura 2.5. Exemplos de moléculas tensoativas (Salager, 2002).	22
Figura 2.6. Grupos apolares presentes nas moléculas de tensoativos (Curbelo, 2006).	22
Figura 2.7. Algumas estruturas de tensoativos (Vale, 2009).....	25
Figura 2.8. Molécula tensoativa anfótera (Awolola, 2012).....	26
Figura 2.9. Formação de micelas (Sandersen, 2012).	27
Figura 2.10. (a) micela inversa e (b) micela direta (Sandersen, 2012).....	27
Figura 2.11. Efeito da concentração do tensoativo nas propriedades físicas da solução (Vale, 2009).	28
Figura 2.12. Comportamento do tensoativo em função da localização no fluido e da tensão superficial. A concentração micelar crítica também pode ser visualizada (Santos <i>et. al.</i> (a), 2007).	29
Figura 2.13. Adsorção por multicamada (Sandersen, 2012).	30
Figura 2.14. Energia de superfície versus a concentração para uma formação de micelas em um surfactante (Sandersen, 2012).	31
Figura 2.15. Ocorrência do ponto de Kraft (Vale, 2009).	32
Figura 2.16. Ocorrência do ponto de turbidez (Vale, 2009).....	33
Figura 3.1. Fotografia em alta velocidade da queda de uma gota (Pilling, 2014).	39
Figura 3.2. Aparato utilizado para medir o ângulo de contato.	42
Figura 4.1. Ângulo de contato da amostra I.	48
Figura 4.2. Ângulo de contato da amostra II.	48
Figura 4.3. Ângulo de contato da amostra III.....	49
Figura 4.4. Ângulo de contato da amostra IV.	49
Figura 4.5. Ângulo de contato da amostra V.....	50
Figura 4.6. Esquema para interpretação de espectros de infravermelho de substâncias orgânicas (Lopes, 2004).	52

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1. Concentração micelar crítica da amostra I.	45
Gráfico 4.2. Concentração micelar crítica da amostra II.	45
Gráfico 4.3. Concentração micelar crítica da amostra III.	46
Gráfico 4.4. Concentração micelar crítica da amostra IV.	46
Gráfico 4.5. Concentração micelar crítica da amostra V.	46
Gráfico 4.6. Espectro da água pura.	53
Gráfico 4.7. Espectro da amostra I (10000 ppm).	54
Gráfico 4.8. Espectro da amostra I.	54
Gráfico 4.9. Espectro da amostra II.	55
Gráfico 4.10. Espectro da amostra III.	56
Gráfico 4.11. Espectro da amostra IV.	57
Gráfico 4.12. Espectro da amostra V.	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Análise elementar do óleo cru típico (Thomas, 2001).....	13
Tabela 2.1. Composição química de um petróleo típico (Thomas, 2001).....	15
Tabela 2.2. Classificação dos tensoativos (Curbelo, 2006).....	22
Tabela 2.3. Utilização dos surfactantes (Salager, 2002).	23
Tabela 2.4. Faixas de BHL e suas aplicações (Curbelo, 2006).	34
Tabela 2.5. Valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos usados no cálculo do BHL (Curbelo, 2006 <i>apud</i> Lange, 1999 e Myes, 2006).....	35
Tabela 3.1. Equipamentos Utilizados.....	36
Tabela 3.2. Vidrarias utilizadas.....	36
Tabela 3.3. Características físico-químicas DARVAN 821A (Vanderbilt, 2000).	36
Tabela 3.4. Características físico-químicas DARVAN 811 (Vanderbilt, 2010).	37
Tabela 3.5. Características físico-químicas DUROMAX B-1022 (DOW (a), 2008).	37
Tabela 3.6. Características físico-químicas DUROMAX D-3005 (DOW (b), 2008).....	37
Tabela 3.7. Características físico-químicas DISPEX A40 (BASF, 2011).....	37
Tabela 3.8. Referencial numérico dos tensoativos analisados.	37
Tabela 3.9. Diferentes concentrações obtidas nos ensaios.	38
Tabela 3.10. Fator de correção (Pilling, 2014).....	39
Tabela 3.11. Massa de uma gota de água que se desprende de tubos com diferentes diâmetros (Pilling, 2014).	40
Tabela 4.1. Tensões superficiais da amostra I.....	43
Tabela 4.2. Tensões superficiais da amostra II.	44
Tabela 4.3. Tensões superficiais da amostra III.	44
Tabela 4.4. Tensões superficiais da amostra IV.....	44
Tabela 4.5. Tensões superficiais da amostra V.	45
Tabela 4.6. Resultados para a cmc em ordem crescente.	47
Tabela 4.7. Ângulos de contato.	50
Tabela 4.8. Medição do pH para cada tensoativo.....	51
Tabela 4.9. Tensoativos comuns na química analítica (Maniasso, 2000).	53
Tabela 4.10. Grupos funcionais da amostra I.....	55
Tabela 4.11. Estrutura molecular possível para a amostra I.....	55
Tabela 4.12. Grupos funcionais encontrados no espectro da amostra III.....	56
Tabela 4.13. Estrutura molecular possível para a amostra IV.....	57

ÍNDICE GERAL

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	ASPECTOS TEÓRICOS.....	15
2.1.	PETRÓLEO	15
2.2.	MECANISMOS DE PRODUÇÃO.....	15
2.2.1.	Gás em solução	16
2.2.2.	Capa de gás	16
2.2.3.	Influxo de água	17
2.2.4.	Segregação gravitacional	18
2.3.	MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DO PETRÓLEO.....	18
2.3.1.	Métodos convencionais de recuperação.....	19
2.3.2.	Métodos especiais de recuperação	19
2.3.2.1.	Métodos térmicos	19
2.3.2.2.	Métodos miscíveis	20
2.3.2.3.	Métodos químicos	20
2.4.	EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO.....	20
2.5.	TENSOATIVOS	21
2.5.1.	Propriedades e características básicas dos tensoativos	21
2.5.2.	Aplicações dos tensoativos na indústria petrolífera	23
2.5.3.	Classificação dos surfactantes quanto à estrutura	24
2.5.4.	Classificação dos surfactantes quanto à natureza iônica.....	25
2.5.4.1.	Surfactantes aniônicos	25
2.5.4.2.	Surfactantes não-aniônicos	26
2.5.4.3.	Surfactantes catiônicos	26
2.5.4.4.	Surfactantes anfóteros	26
2.5.5.	Micelas.....	27
2.5.5.1.	Concentração micela crítica	28

2.5.6. Adsorção	29
2.5.6.1. Saturação de tensoativo na interface	30
2.5.7. Ponto de Kraft	31
2.5.8. Ponto de turbidez	32
2.5.9. Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)	33
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	36
3.2. VIDRARIAS UTILIZADAS	36
3.3. TENSOATIVOS	36
3.3. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS TENSOATIVOS	38
3.4. TENSÃO SUPERFICIAL	38
3.6.1. Materiais utilizados	40
3.6.2. Procedimentos experimentais	41
3.5. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	41
3.6. ÂNGULO DE CONTATO	41
3.7. MEDIDA DO PH	42
3.8. ANÁLISE DE INFRAVERMELHO	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	43
4.2. ÂNGULO DE CONTATO	47
4.3. MEDIDA DO PH	51
4.4. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO	51
5. PROJEÇÕES FUTURAS	58
6. CONCLUSÕES	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXOS	62

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é matéria-prima em diversos produtos da vida moderna: combustíveis, fertilizantes, lubrificantes, cosméticos, plásticos, borracha, entre outros. Segundo Thomas (2001), é constituído basicamente de hidrocarbonetos, sendo também constituído de outros elementos em menor escala (Tab. 1.1) e pode ser encontrado na fase líquida ou gasosa, dependendo da porcentagem do tamanho das moléculas (para uma porcentagem maior de moléculas pequenas, é encontrado no estado gasoso e quando o inverso ocorre o estado líquido prevalece em condições normais de temperatura e pressão).

Tabela 1.1. Análise elementar do óleo cru típico (Thomas, 2001).

Elementos Constituintes	Porcentagem (% em peso)
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	até 0,3

Para retirar o óleo do reservatório, são utilizados os métodos convencionais de recuperação e os métodos especiais de recuperação. O primeiro se refere aos métodos em que as tecnologias são bem conhecidas e a confiabilidade é relativamente alta, enquanto que os métodos especiais são mais complexos e as tecnologias não estão bem desenvolvidas (Thomas, 2001).

Apesar do desenvolvimento tecnológico na área, a quantidade extraída de petróleo por recuperação secundária é considerada baixa, surgindo a necessidade de recorrer a métodos avançados para a recuperação do petróleo. Com a utilização de técnicas de recuperação secundária, podem-se obter valores maiores que 60%, sendo que a média está geralmente entre 30% e 50% (Santos, 2009).

A partir da demanda crescente de eficiência e resultados mais satisfatórios, surge a necessidade de tecnologias que aumentem ao máximo a quantidade de óleo extraído do reservatório. Várias técnicas são utilizadas para tal, valendo ressaltar a aplicação de tensoativos que é o objeto de estudo desse trabalho. Segundo Vale (2009), os tensoativos

(surfactantes) atuam diretamente nas características superficiais da interface água-óleo, facilitando a extração do petróleo.

Existe uma demanda crescente por surfactantes no mercado global em todas as áreas de aplicação. Segundo Ceresana (2012), o mercado global de surfactantes terá uma receita de US\$ 41 bilhões em 2018 – convergindo em um crescimento anual médio de 4,5%, indicando o interesse econômico nessa área de pesquisa. A região da Ásia engloba 37% do mercado consumidor, seguido pela América do Norte e o Oeste Europeu. A América do Sul crescerá vertiginosamente, predominantemente por causa do aumento massivo na produção e consumo no Brasil.

A demanda global por surfactantes aniônicos foi de aproximadamente 6,5 milhões de toneladas em 2010. Juntos, os surfactantes aniônicos e não-iônicos contabilizam aproximadamente 85% da demanda global. Os surfactantes não-iônicos terão o maior crescimento durante 2010 e 2018. Mesmo assim, os não-iônicos ainda corresponderão pela segunda maior fatia do mercado, especialmente na África, Oriente Médio, e Ásia – exceto Japão e Coreia do Sul (Ceresana, 2012).

Com a busca pelo desenvolvimento sustentável e a redução nos impactos causados à natureza, o mercado de surfactantes pode tender à utilização de biosurfactantes, diminuindo a produção dos sintéticos. Entretanto, os surfactantes sintéticos já estão fomentados na indústria e são mais fáceis de obter, o que ainda garante seu espaço no mercado mundial. A demanda por esse produto no futuro dependerá das aplicações a que serão utilizadas, da faixa de preço, da viabilidade do substrato, leis ambientais e regulações, aumento do consumo em países em desenvolvimento, entre outras (MarketsandMarkets, 2012).

Esse trabalho tem como objetivo apresentar uma abordagem teórica das técnicas existentes para a extração do petróleo, bem como as técnicas utilizadas para maximizar esse processo; será apresentada também a metodologia utilizada para a realização dos experimentos e a discussão dos resultados obtidos.

No Capítulo 2 desse trabalho serão mostrados os aspectos teóricos relacionados ao tema estudado. A apresentação da forma com que o petróleo é originado, os principais métodos de recuperação utilizados e a teoria relativa aos tensoativos em si, são os domínios principais abordados nesse capítulo inicial. O Capítulo 3 traz a metodologia e todos os equipamentos utilizados na obtenção dos resultados. Já o Capítulo 4 mostra os resultados e a análise dos mesmos de acordo com a referência bibliográfica consultada. O Capítulo 5 apresenta as futuras pesquisas que podem complementar as conclusões aqui apresentadas. Por fim, o Capítulo 6 traz as referências bibliográficas utilizadas.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. PETRÓLEO

A origem da palavra petróleo vem do latim: *petra* + *oleum* (pedra + óleo). O petróleo se origina da decomposição de matéria orgânica, juntamente com o acúmulo de sedimentos que posteriormente formam as rochas sedimentares que, com o passar do tempo e a ação de bactérias e processos químicos em altas temperaturas e níveis de pressão, formam os hidrocarbonetos (Santos, 2009).

As características do petróleo variam drasticamente de acordo com a matéria que lhe tenha dado origem. Algumas dessas características são: densidade, o tipo de hidrocarboneto predominante e o teor de enxofre (Santos, 2009).

A complexidade encontrada na composição química do petróleo dificulta a análise completa do óleo. No petróleo típico podem ser encontrados hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e asfaltenos, por exemplo (Tab. 2.1). Algumas impurezas também são encontradas: enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, por exemplo.

Tabela 2.1. Composição química de um petróleo típico (Thomas, 2001).

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas ramificadas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

A quantidade desses constituintes em cada petróleo é utilizada para classificá-lo, o que auxilia na escolha de sua aplicação. Por exemplo: óleos com alto teor de parafínicos são utilizados na produção de querosene de aviação, diesel, lubrificantes e parafinas; os naftênicos, por outro lado, produzem frações significativas de gasolina.

A relação entre o volume de gás e o de petróleo produzido é também um parâmetro muito utilizado na distinção entre os tipos de petróleo.

2.2. MECANISMOS DE PRODUÇÃO

Os fluidos existentes em um reservatório devem conter determinada quantidade de energia própria para que possam ser produzidos. Essa energia, chamada de energia natural ou primária, advém da maneira com que a formação geológica foi concebida (Thomas, 2001).

A diferença de pressão existente no reservatório, que depende das características geológicas, auxilia a vencer toda a resistência oferecida pelos canais porosos e tortuosidades

existentes na rocha reservatório para, enfim, migrar para os poços de produção. Essa produção ocorre quando outro fluido substitui o óleo nos espaços porosos em que é encontrado (Willhite, 1986).

Os mecanismos de produção naturais se subdividem em quatro categorias diferentes: gás em solução, capa de gás, influxo de água e segregação gravitacional (Thomas, 2001).

2.2.1. Gás em solução

Em altos níveis de pressão, ocorre a incidência de grande quantidade de gás dissolvido no óleo. Com a queda de pressão decorrente da retirada do óleo, o gás dissolvido substitui o óleo do poço produtor (Willhite, 1986) (Fig. 2.1).

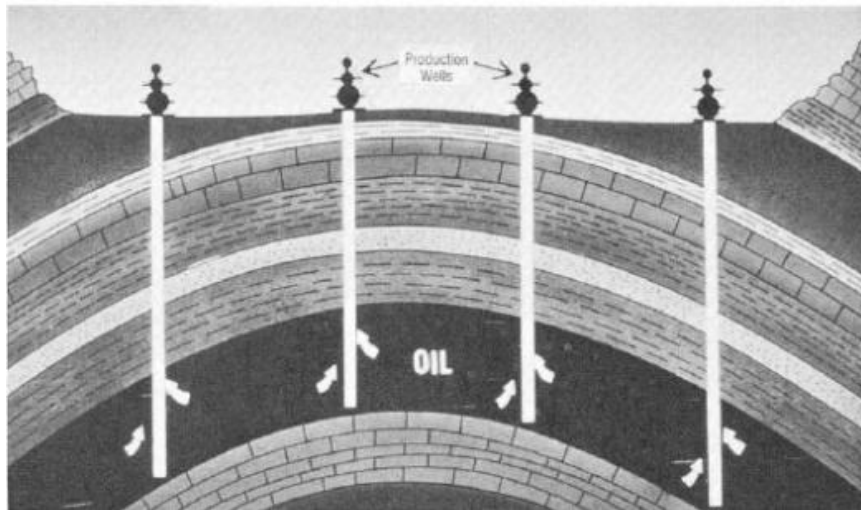


Figura 2.1. Mecanismo de produção por gás em solução (Willhite, 1986).

A eficiência desse método depende da quantidade de gás em solução, das propriedades da rocha e do óleo, e da estrutura geológica do reservatório. As taxas de recuperação são baixas – de 10% a 30% do *Original Oil in Place* (OOIP) – devido ao fato do gás ser mais móvel do que o óleo no reservatório. Quando a pressão do reservatório cai, o gás flui mais rápido que o óleo, levando ao esgotamento rápido da energia do reservatório.

2.2.2. Capa de gás

Em condições específicas de temperatura e pressão, a mistura de hidrocarbonetos presente na rocha reservatório pode ser encontrada nas fases vapor e líquido na condição de equilíbrio. Segundo Thomas (2001) a denominada “capa de gás” é formada pela diferença de densidade entre a fase vapor (gás livre) e a fase líquida (o gás livre, por ser menos denso, se concentra na parte superior do meio poroso) (Fig. 2.2).

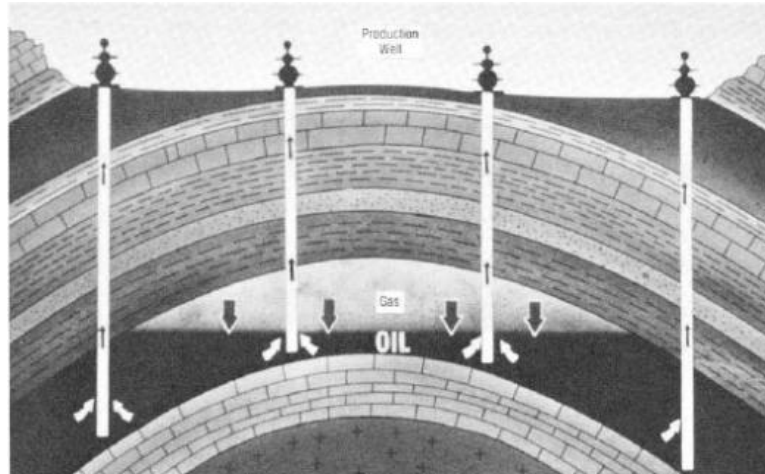


Figura 2.2. Mecanismo de produção por capa de gás (Willhite, 1986).

A zona do óleo é colocada em produção, enquanto a zona de gás é preservada, já que a principal fonte de energia para a produção está no gás da capa (devido à compressibilidade alta do gás, a sua expansão ocorre sem que haja queda drástica de pressão). A partir do início da produção, a pressão é reduzida devido à retirada do fluido. Essa queda de pressão é transmitida para a capa de gás, que com a expansão provocada por esse fenômeno, penetra na zona de óleo, ocupando espaços que antes eram preenchidos por óleo (Curbelo, 2006).

Quanto maior for o volume da capa de gás comparado com a quantidade de óleo, maior será a capacidade de atuar da capa, o que significa a possibilidade de manutenção de níveis elevados de pressão durante um tempo maior.

Os níveis de recuperação desse método variam entre 20% e 30% (Thomas, 2001). O tempo necessário para que a queda de pressão se transmita da zona de óleo para a capa e para esta se expandir, varia de acordo com a vazão de produção.

Os reservatórios de capa de gás podem ter um método combinado de injeção de gás e água, caso haja uma zona de água presente. Com essa combinação, existe o risco do óleo ficar preso na capa de gás no momento da injeção (Willhite, 1986).

2.2.3. Influxo de água

A premissa básica para que esse processo possa ocorrer é a existência de contato entre o óleo ou gás com uma grande acumulação de água (aquéifero) (Curbelo, 2006), como está demonstrado na Fig. (2.3).

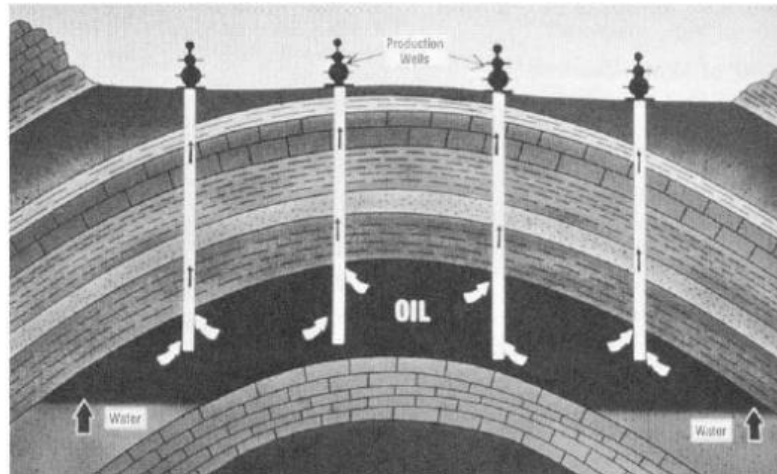


Figura 2.3. Mecanismo de produção por influxo de água (Willhite, 1986).

Quando a pressão do aquífero é reduzida devido à extração do óleo, a água se expande e cria uma injeção natural no reservatório, o que facilita o processo de extração do óleo, além de manter a pressão elevada na zona do óleo (Thomas, 2001).

A baixa compressibilidade tanto da água quanto da rocha requer que o reservatório seja de grandes dimensões para que o processo ocorra de forma satisfatória. Segundo Willhite (1986), apenas aquíferos de grandes dimensões conseguem produzir os grandes influxos de água e ainda manter a pressão do reservatório em níveis elevados.

O fator de recuperação está entre 30% e 40%, podendo chegar a valores de até 75% do óleo originalmente existente (Thomas, 2001). O fato da pressão e vazão permanecerem altas contribui para esse método de recuperação ser alto comparado a outros já citados.

2.2.4. Segregação gravitacional

O efeito gravitacional auxilia no desempenho dos mecanismos de produção. A diferença de densidade dos fluidos tende, com o auxílio da gravidade, a reorganizar os fluidos dentro do reservatório.

Para que esse método se manifeste, é necessário que as vazões produzidas favoreçam essa manifestação. É um processo lento, pois o gás precisa ocupar os espaços preenchidos com óleo. Pode ser considerada como um mecanismo de produção primária com liberação de gás em solução (Curbelo, 2006).

2.3. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DO PETRÓLEO

Devido aos diversos obstáculos que os hidrocarbonetos devem transpor e a perda de energia natural do reservatório, faz-se necessário a utilização de métodos de recuperação que visam o maior aproveitamento do reservatório. De uma maneira geral, esses métodos têm a função de modificar as características do reservatório que favorecem a retenção do óleo.

É importante frisar que os métodos para recuperar o óleo não são aplicados somente quando o reservatório para de produzir. Uma boa prática é a injeção de água ou gás para manter o nível de pressão no reservatório alta durante toda a extração (Curbelo, 2006).

2.3.1. Métodos convencionais de recuperação

Uma característica importante desses métodos é que não se espera nenhum tipo de interação química ou termodinâmica entre o fluido injetado e o produzido. O fluido injetado deve empurrar o óleo e ao mesmo tempo ocupar o espaço anteriormente preenchido pelo fluido deslocado. O óleo contido nos poros que não é retirado, devido ao efeito de capilaridade, é chamado de óleo residual (Santos *et. al.* (b), 2007).

Os projetos de injeção de água são compostos das seguintes partes: sistema de captação de água; sistema de tratamento da água de injeção; injeção da água; e descarte da água produzida, sendo algumas dessas partes dispensáveis em alguns casos (Thomas, 2001).

O gás é injetado nos poros utilizando compressores que definem as características de pressão e vazão necessárias para o funcionamento. O gás serve simplesmente para deslocar o óleo, não sendo necessário que ocorra mistura entre os dois fluidos (Thomas, 2001).

2.3.2. Métodos especiais de recuperação

Esses métodos são aplicados nos casos em que os métodos convencionais não foram suficientes para se obter uma extração eficiente. As técnicas de recuperação avançadas atuam na viscosidade e nas tensões interfaciais do fluido e são divididas em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos (principais processos), de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado (Curbelo, 2006).

2.3.2.1. Métodos térmicos

A viscosidade do óleo gera várias consequências negativas e dificulta bastante a extração do mesmo. A alta viscosidade do óleo dificulta a transposição dos obstáculos encontrados, enquanto que o fluido injetado tem uma mobilidade muito maior, resultando em baixas eficiências de varrido (Santos, 2009).

Os métodos térmicos se originaram pela constatação de que aquecendo o fluido recuperado, a viscosidade do fluido é reduzida, facilitando o processo de recuperação do óleo. À medida que outros efeitos decorrentes da utilização desse processo foram descobertos, os processos foram se modificando, resultando nos diversos tipos de métodos que se tem atualmente.

O fluido do reservatório pode ser aquecido de duas maneiras: o calor é transportado para dentro do reservatório através de um fluido aquecido (injeção de fluidos aquecidos) ou o

calor é gerado dentro da formação, por meio da queima de uma parcela do próprio óleo (combustão *in situ*) (Thomas, 2001).

2.3.2.2. Métodos miscíveis

Trata-se de processos em que se procura reduzir ao máximo as tensões interfaciais, aumentando a mobilidade do óleo no meio poroso. A tensão interfacial depende das propriedades dos fluidos injetado e deslocado, bem como das características da rocha (Santos, 2009). Caso o fluido injetado e o óleo sejam miscíveis não existem interfaces, e consequentemente não haverá tensões interfaciais.

Segundo Thomas (2001), os fluidos que são utilizados para o descolamento miscível são preferencialmente o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio.

2.3.2.3. Métodos químicos

Nos métodos químicos há algum tipo de interação entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São eles: injeção de solução de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, dentre outros (Santos *et. al.* (b), 2007).

Cada um desses métodos é utilizado para um objetivo específico: a injeção de solução de polímeros atua diretamente no aumento da viscosidade da água de injeção, a injeção de solução de tensoativos age na tentativa de redução das tensões interfaciais entre a água e o óleo, a injeção de microemulsão se preocupa com a miscibilidade e com o controle da viscosidade e, por fim, a injeção de fluidos alcalinos tem a finalidade de produzir substâncias tensoativas dentro do próprio reservatório (Santos, 2009).

2.4. EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO

A quantidade de hidrocarbonetos (gás ou óleo) retirada de um projeto de injeção de fluidos pode ser mensurada utilizando os conceitos de eficiência de varrido (horizontal e vertical) e eficiência de deslocamento.

Segundo Curbelo (2006), a eficiência de varrido horizontal representa a área do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado, enquanto que a eficiência de varrido vertical fornece a área da seção vertical do reservatório invadida pelo fluido injetado; o produto desses dois elementos representa a eficiência volumétrica.

Para compensar o fato da eficiência volumétrica não ser suficiente para estimar a quantidade de óleo deslocado, a eficiência de deslocamento entra em ação. Esta exprime a porcentagem de óleo que existe nos poros que foi deslocado. Essa eficiência depende das tensões interfaciais do fluido injetado, da rocha, dos fluidos injetados e do volume injetado (Curbelo, 2006).

Ambas as eficiências (varrido e deslocamento) devem ser altas para se obter resultados satisfatórios na produção de hidrocarbonetos. Para uma eficiência de varrido baixa, o fluido injetado simplesmente encontra caminhos preferenciais diretamente para os poços de produção. Quando a eficiência de deslocamento é baixa, o fluido não consegue obter altas taxas de deslocamento (Thomas, 2001).

2.5. TENSOATIVOS

2.5.1. Propriedades e características básicas dos tensoativos

Surfactantes (tensoativos) são moléculas poliméricas que reduzem a tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo residual (Jamaloei, 2009). Os tensoativos adsorvem em uma superfície ou na interface fluido/fluido quando em baixas concentrações (Sandersen, 2012).

A forma mais comum de surfactante é apresentada na Fig. (2.4), onde coexistem a parte polar (hidrofílica) e a parte apolar (hidrofóbica).

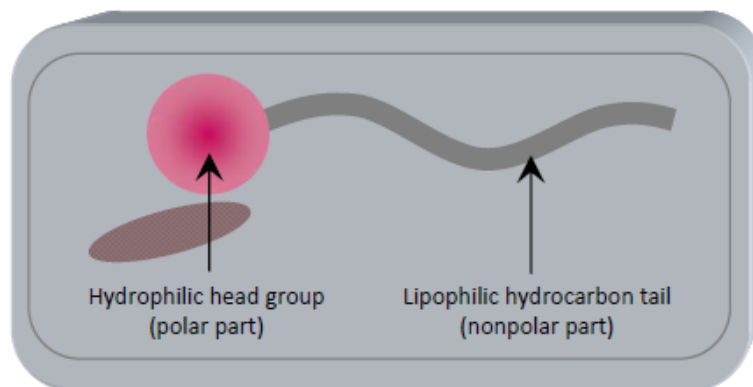


Figura 2.4. Molécula de surfactante (Sandersen, 2012).

A possibilidade de interagir tanto com a água como o óleo (molécula anfifílica), se traduz em uma característica essencial para o propósito em que é utilizado: a parte polar da molécula interage com a água, enquanto que a apolar com o óleo. A Figura (2.5) mostra alguns exemplos de tensoativos.

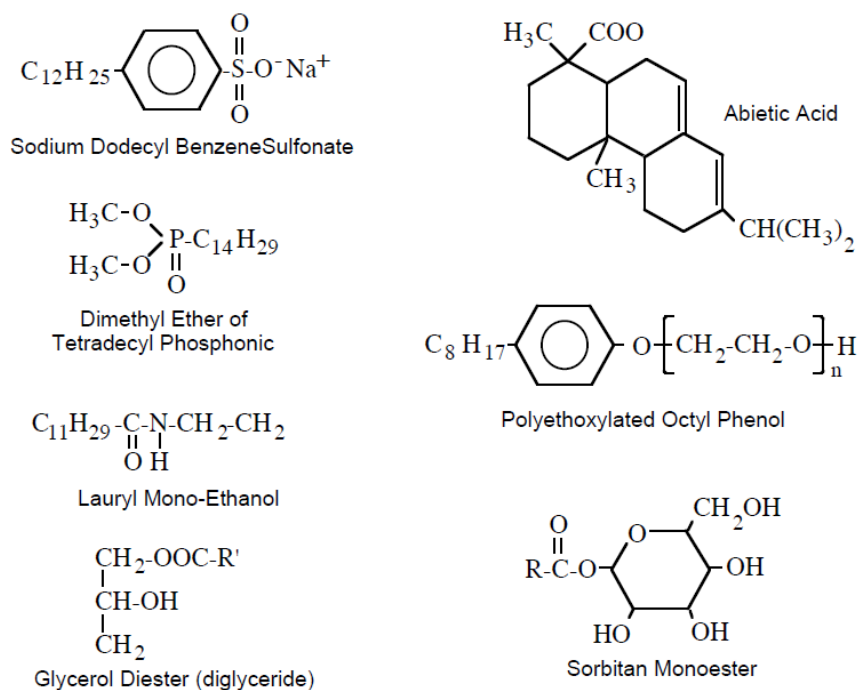


Figura 2.5. Exemplos de moléculas tensoativas (Salager, 2002).

Dentre os grupos apolares existentes nos tensoativos, destacam-se as cadeias carbônicas com mais de 10 átomos de carbono e os anéis aromáticos, como mostrado na Fig.(2.6).



Figura 2.6. Grupos apolares presentes nas moléculas de tensoativos (Curbelo, 2006).

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com os conceitos envolvidos, a área de aplicação e os efeitos observados (Tab. 2 2).

Tabela 2.2. Classificação dos tensoativos (Curbelo, 2006).

• Emulgador	• Surfactante	• Espumante
• Dispersante	• Desengraxante	• Espalhante
• Umectante	• Lubrificante	• Emoliente
• Detergente	• Antiestático	• Penetrante
• Antiespumante	• Amaciante	• Solubilizante

A capacidade de conciliar duas fases imiscíveis é a principal característica dos tensoativos. Os surfactantes possuem aplicações em diversas áreas, como mostrado na Tab. (2.3).

Tabela 2.3. Utilização dos surfactantes (Salager, 2002).

33% Sabões, carboxilatos, lignosulfonados:
50% sabões para uso doméstico.
35% outros ácidos para uso industrial.
22% Detergentes Sintéticos, a maioria sulfonatos e sulfatos:
50% uso doméstico (pó, líquido).
17% indústria petrolífera.
7% aditivos para concreto.
4% processamento de alimentos.
3% cosméticos e farmacêuticos.
40% Aniônicos (a maioria etoxilados) oretoxisulfatos:
40% alcoóis etoxilados.
20% alquilfenóis etoxilados (em regressão rápida).
15% ésteres de ácidos graxos.
10% derivados de aminas ou amidas.
4% Catiônicos, a maioria amônias quaternárias.
1% Anfóteros.

2.5.2. Aplicações dos tensoativos na indústria petrolífera

Existem quatro aplicações básicas dos tensoativos na indústria petrolífera: diminuição da tensão interfacial entre a água injetada e o óleo armazenado, a emulsificação ou microemulsificação espontânea do óleo, a redução das propriedades que impedem o deslocamento da mistura óleo-água e o controle da molhabilidade dos poros da rocha para otimizar o deslocamento do óleo (Myers, 2006).

A “emulsificação espontânea” se refere à formação de pequenas gotas de óleo na solução aquosa na ausência de agitação mecânica. Assumindo tamanhos de poros de aproximadamente 10 mm, a formação de gotas de 1-2 mm de diâmetro ou menos facilita o fluxo de óleo no sistema. Como a agitação mecânica em um reservatório é impraticável, o processo de emulsificação requer um mínimo de energia aplicada. Essa energia é geralmente suprida pela difusão de componentes solúveis em água da fase oleosa para a fase aquosa, resultando na criação de turbulência na interface e, por consequência, a emulsificação.

Uma das maiores áreas de pesquisa na produção avançada de petróleo tem sido a modificação das características de molhabilidade das rochas-reservatório pela adição de materiais que alteram a tensão superficial. O objetivo é aumentar a taxa de molhabilidade da rocha por soluções aquosas, pois assim, o petróleo pode ser mais eficientemente deslocado pela água injetada na formação rochosa.

Uma nova área de pesquisa relacionada à produção de óleo é o uso de biosurfactantes. Esse tipo de material é limitado pelo custo e pela viabilidade, mas pesquisas na área estão tentando encontrar uma forma de produzir esse material *in situ*, a partir de microorganismos selecionados. Esse material possui vários problemas técnicos, entre eles a dificuldade em encontrar microorganismos que sejam capazes de sobreviver em condições tão difíceis como são as que ocorrem nas formações petrolíferas. Entretanto, organismos estão sendo estudados e desenvolvidos para esse propósito (Nitschke; Pastore, 2002).

Os biosurfactantes atuam na tensão interfacial entre a água e o óleo da mesma forma que ocorre com os surfactantes tradicionais. Possuem uma estrutura em comum entre todos eles, constituída basicamente de uma parte hidrofílica que pode ser composta de aminoácidos ou peptídeos, mono, di ou polissacarídeos enquanto que a porção hidrofóbica é constituída de um ou mais ácidos graxos, saturados ou insaturados (Pirollô, 2006). Esses materiais possuem as seguintes propriedades: maior eficiência e maior efetividade comparadas com os surfactantes tradicionais, pois produzem menor tensão superficial em menores concentrações de biosurfactantes, tolerância à temperatura, pH e força iônica, biodegradabilidade e baixa toxicidade (Silva, 2009).

Vários fatores devem ser considerados para a escolha de surfactantes para a indústria petrolífera, entre eles estão: a produção de baixas tensões interfaciais entre o óleo e a água, a compatibilidade do surfactante com outros aditivos (polímeros, por exemplo), a capacidade de manter as propriedades químicas mesmo com a exposição por longos períodos às intempéries das rochas reservatório (pressão, temperatura, etc), a atuação do surfactante sob as condições de uso, incluindo a salinidade ou a presença de eletrólitos da fase aquosa, as características de solubilidade do surfactante e, por fim, a viabilidade econômica na aquisição do produto (Myers, 2006).

Mesmo com as diversas aplicações com sucesso realizadas com tensoativos na área petrolífera, ainda há vários contratempos que devem ser mitigados antes que essa tecnologia seja utilizada mais amplamente na indústria. A diferença das características nas formações geológicas nos diversos pontos do planeta dificulta a homogeneidade da aplicação desse sistema, sendo necessária a mensuração e análise de cada situação separadamente.

2.5.3. Classificação dos surfactantes quanto à estrutura

Para Vale (2009) é possível classificar as moléculas dos tensoativos de acordo com a estrutura, como mostrado abaixo:

- Tensoativo monocatenário clássico: possui apenas uma cadeia hidrocarbonada simples;

- Tensoativo bicatênario clássico: possui duas cadeias hidrocarbonadas simples ligadas à cabeça polar;
- Tensoativo tricatênario clássico: possui três cadeias hidrocarbonadas ligadas à cabeça polar;
- Tensoativo geminado: possui duas cabeças ligadas entre si, cada uma das quais apresentando uma cadeia alquilada;
- Tensoativo bolaforme: constituído por duas cabeças polares unidas entre si por uma ou duas cadeias hidrocarbonadas;
- Tensoativo assimétrico: possui um ou mais centros de quiralidade em sua cabeça polar.

A Figura (2.7) expressa uma maneira simples de visualização dos tensoativos de acordo com a sua estrutura.






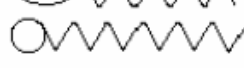
Estrutura do tensoativo	Tipo de tensoativo
	Geminado
	{ Bolaforme
	
	Bicatênario
	Tricatênario
	Tensoativo assimétrico

Figura 2.7. Algumas estruturas de tensoativos (Vale, 2009).

2.5.4. Classificação dos surfactantes quanto à natureza iônica

Os surfactantes também podem ser classificados de acordo com a natureza iônica. Podem se subdividir em aniônicos, não-aniônicos, catiônicos e anfóteros.

2.5.4.1. Surfactantes aniônicos

A “cabeça” (parte polar) da molécula tensoativa pode ser carregada positivamente, negativamente ou neutra. As moléculas aniônicas são carregadas negativamente e são as mais utilizadas na recuperação avançada de petróleo (Sandersen, 2012). Os surfactantes aniônicos se dissociam em água para formar um ânion anfifílico (carregado negativamente) e um cátion (carregado positivamente), sendo que este poderia ser um metal alcalino tal como o sódio (Na^+) ou o potássio (K^+) (Sandersen, 2012).

São também os surfactantes mais comumente utilizados, aparecendo em formulações de detergentes domésticos, xampus automotivos, desinfetantes domésticos, limpa vidros, entre outros (Borsato, 2004).

2.5.4.2. Surfactantes não-aniônicos

Esses surfactantes possuem carga elétrica neutra, são compatíveis com a maioria dos outros surfactantes e suas propriedades não são afetadas pelo pH. Essa classe de surfactante apresenta-se como moléculas não dissociadas em água. Exemplos de surfactantes não iônicos incluem alcoóis, fenóis, éters, ésteres ou amidas (Sandersen, 2012).

São bastante utilizados em formulações têxteis como lubrificantes e emulsionantes, xampus medicinais e suaves, detergentes multiusos, detergentes em pó e líquido para lavagem de roupa e louça, retardadores de tingimento, entre outros (Borsato, 2004).

2.5.4.3. Surfactantes catiônicos

Esses surfactantes se dissociam em água formando um cátion e um ânion anfifílicos. Estes são utilizados principalmente em composições anti-sépticas ou em formulações de amaciantes de roupas e de condicionadores de cabelo (Santos, 2009).

Curbelo (2006) estudou o processo de recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos catiônicos, aniônicos e não-iônicos. Esse autor concluiu que os surfactantes catiônicos não obtiveram bons resultados de recuperação comparada com os surfactantes iônicos. Esse resultado aconteceu devido a característica desse surfactante de seus íons não interagirem com os íons das rochas reservatório.

2.5.4.4. Surfactantes anfóteros

Possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos em solução anfifílica. A predominância de qualquer um dos grupos depende do pH da solução (para baixos níveis de pH, o grupo catiônico prevalece, enquanto que para alto nível de pH, o grupo aniônico se sobressai) (Santos, 2009).

Segundo (Santos *et. al.* (a), 2007 *apud* Kurz, 1962), os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquilbetaína e sultaína e também álcool amino fosfatidil e ácidos. A Figura (2.8) exemplifica esse tipo de surfactante.

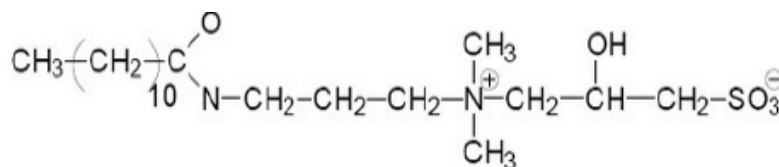


Figura 2.8. Molécula tensoativa anfótera (Awolola, 2012).

2.5.5. Micelas

Em concentrações baixas de surfactantes dissolvidos, os tensoativos são encontrados na forma de monômeros. Com o aumento do nível de fluido injetado essas concentrações aumentam. A partir de um ponto crítico chamado de concentração micelar crítica (cmc) ocorre a formação das micelas, como é demonstrado na Fig. (2.9). Quando o nível de cmc é atingido, a concentração de monômeros é mantida constante, o que significa que qualquer adição de moléculas surfactantes provoca a formação de micelas (Sandersen, 2012).

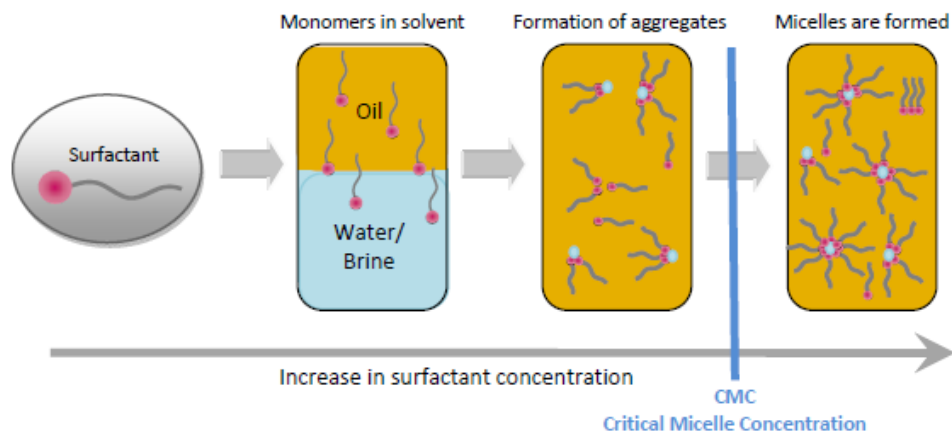


Figura 2.9. Formação de micelas (Sandersen, 2012).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis. São destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo fica abaixo do cmc (Santos, 2009).

De acordo com Curbelo (2006), as micelas podem estar estruturadas de duas formas: diretas e inversas. A primeira ocorre quando a parte hidrofóbica (corpo) do tensoativo se agrupa no interior da micela de forma a ter um mínimo de contato com a água, enquanto que as extremidades polares (cabeça) ficam direcionadas à água. Quando o contrário ocorre, a estrutura formada é chamada de micela inversa (Fig. 2.10).

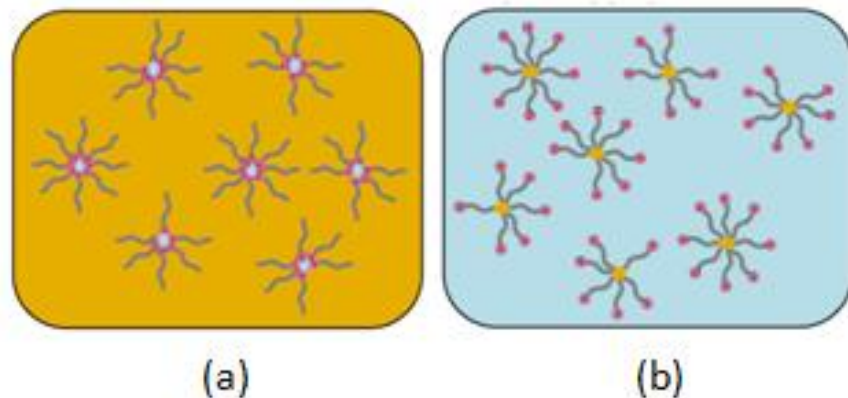


Figura 2.10. (a) micela inversa e (b) micela direta (Sandersen, 2012).

2.5.5.1. Concentração micela crítica

A concentração micelar crítica é uma característica de cada tensoativo e depende das condições do meio em que se encontra. Pode ser determinada realizando-se alguns testes de propriedades físicas, tais como: espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (Santos *et. al.* (b), 2007).

É possível também ilustrar as variações que ocorrem nas propriedades físicas em uma solução de tensoativos de acordo com a concentração (Fig. 2.11). Assim como na relação entre a energia da superfície e a concentração para a formação de micelas em um surfactante é possível obter o ponto onde se inicia a formação de micelas.

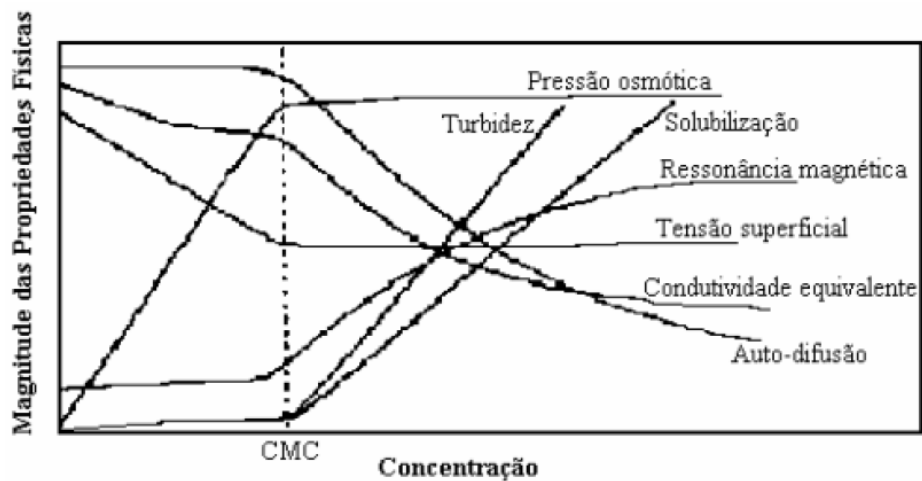


Figura 2.11. Efeito da concentração do tensoativo nas propriedades físicas da solução (Vale, 2009).

A Figura (2.12) apresenta o comportamento do tensoativo na superfície e submerso na solução, em função da tensão superficial.

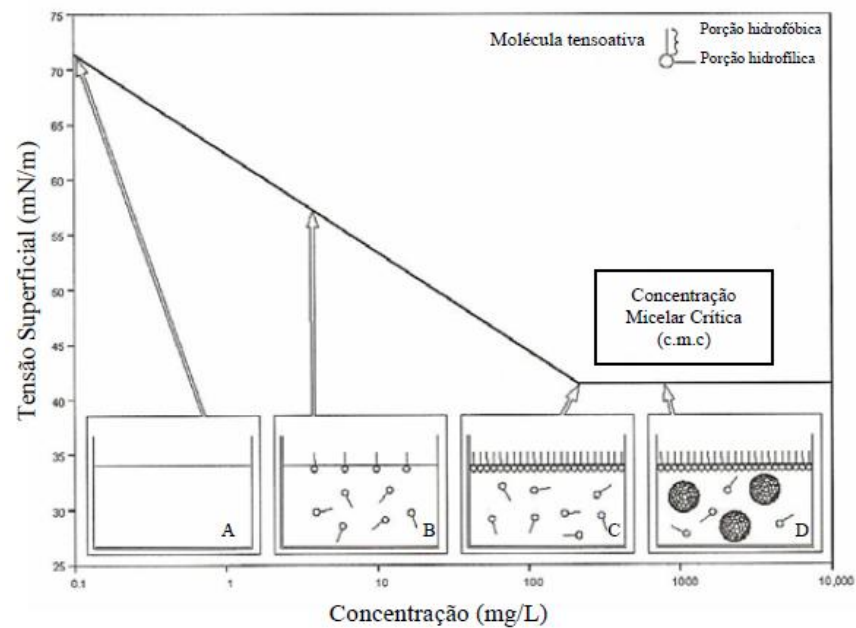


Figura 2.12. Comportamento do tensoativo em função da localização no fluido e da tensão superficial. A concentração micelar crítica também pode ser visualizada (Santos *et. al.* (a), 2007).

Pode-se observar na Fig. (2.12) que com o aumento da concentração de tensoativos, as interfaces nas situações A e B se saturam. A partir de uma determinada concentração de tensoativos na solução a concentração micelar crítica é alcançada, provocando a formação de micelas (Situação D).

A cmc possui uma fraca dependência nos valores de temperatura e pressão, embora para alguns surfactantes a cmc aumenta consideravelmente com temperaturas acima de 100°C. Quando soluções não-eletrolíticas são adicionadas a solução micelar, os efeitos são dependentes da natureza do aditivo. Aditivos apolares tendem a surtir pequenos efeitos na cmc (Schramm *et. al.*, 2003).

2.5.6. Adsorção

A adsorção ocorre quando são formados agregados e micelas nas superfícies. A concentração de surfactantes deve exceder o valor da cmc. Entretanto, uma quantidade de surfactante é perdida devido à adsorção e retenção nos poros do reservatório. Essa adsorção inicia-se com os agregados que são formados na superfície. Uma camada simples começa a se formar e quando o equilíbrio dessa adsorção de monocamada é alcançado, o sistema formará uma camada adicional (Sandersen, 2012). A adsorção por multicamadas pode causar perdas significantes na quantidade de surfactante da solução (Fig. 2.13).

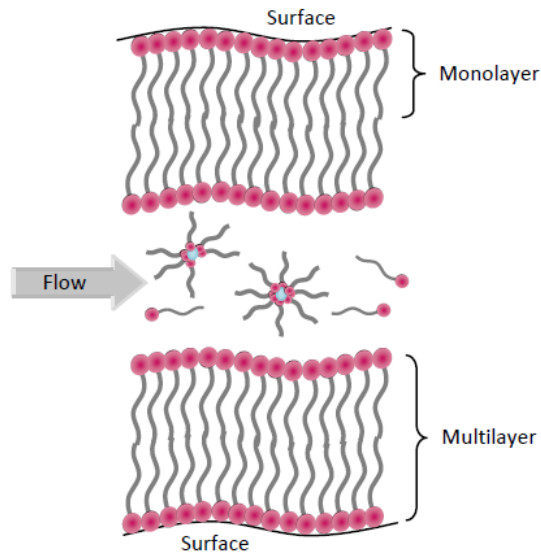


Figura 2.13. Adsorção por multicamada (Sandersen, 2012).

2.5.6.1. Saturação de tensoativo na interface

Os tensoativos inseridos na solução atuam diretamente na energia da interface, reduzindo-a. Essa relação é descrita pela equação isotérmica de adsorção de Gibbs (Eq. 1) (Sandersen, 2012):

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_1} \right) \quad (1)$$

Onde Γ_1 é o excesso superficial de moléculas tensoativas adsorvidas na interface, R é a constante do gás, T é a temperatura, $\partial \gamma$ é variação na energia da superfície e ∂c_1 é a variação na concentração do surfactante. De acordo com Santos (2009), $n = 1$ para tensoativos não-iônicos, moléculas neutras ou tensoativos iônicos na presença de excesso de eletrólito e $n = 2$ para tensoativos iônicos, assumindo neutralidade elétrica na interface. A concentração micelar crítica será alcançada quando o valor de $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_1}$ for zero, marcado pela linha vertical da Fig. (2.14) que representa a energia da superfície como uma função da concentração de surfactantes.

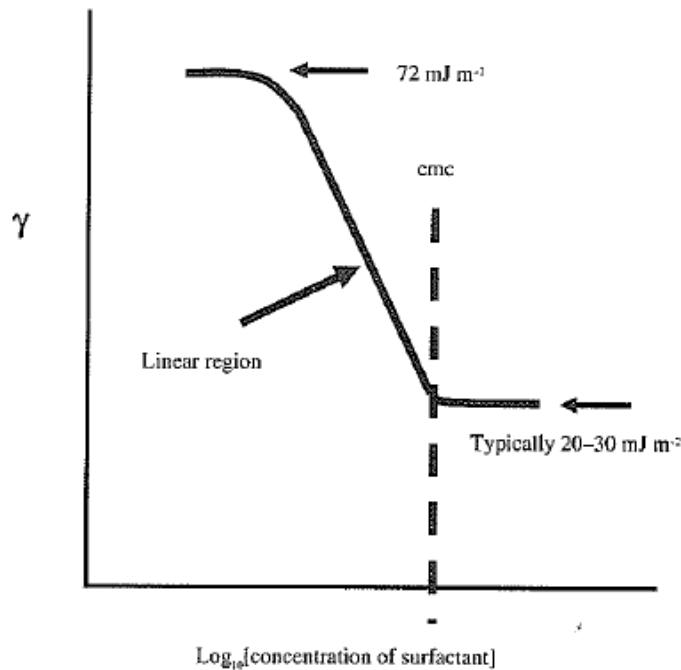


Figura 2.14. Energia de superfície versus a concentração para uma formação de micelas em um surfactante (Sandersen, 2012).

Esse limiar que define o ponto em que ocorre a concentração micelar crítica é explicado pelo fato de que os monômeros de surfactantes estão formando agregados (geralmente micelas) e toda e qualquer adição de surfactantes a partir desse ponto formará agregados. A solubilidade entre óleo e água é aumentada significativamente como uma função da concentração de surfactantes na cmc ou acima desse patamar, devido a formação de micelas (Sandersen, 2012 *apud* Green & Willhite, 1998, pp. 243).

A partir do valor do excesso superficial demonstrado na Eq. (1), estima-se a área superficial por molécula de tensoativo (área de empacotamento na interface), mostrada na Eq. (2) (Santos, 2009).

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (2)$$

Sendo que N_A é o número de Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23}$).

A energia livre de micelização para cada tensoativo é calculada usando a Eq. (3) (Santos, 2009).

$$\Delta G_{mic} = RT \ln (cmc) \quad (3)$$

2.5.7. Ponto de Kraft

O Ponto de Kraft é outro delimitante que define o ponto em que se inicia a formação de micelas. Para os tensoativos iônicos, a partir de um dado valor de temperatura, a curva de

solubilidade cresce exponencialmente. Nesse ponto (chamado de Ponto de Kraft) em que há a transição na curva do gráfico, se inicia o processo de formação de micelas (Millioli, 2009). Esse fato é explicado devido aos monômeros de tensoativos terem sua solubilidade limitada e as micelas serem mais solúveis.

O ponto em que a curva de solubilidade se intercepta com a curva de cmc é onde é designado o ponto de Kraft (Fig.2.15).

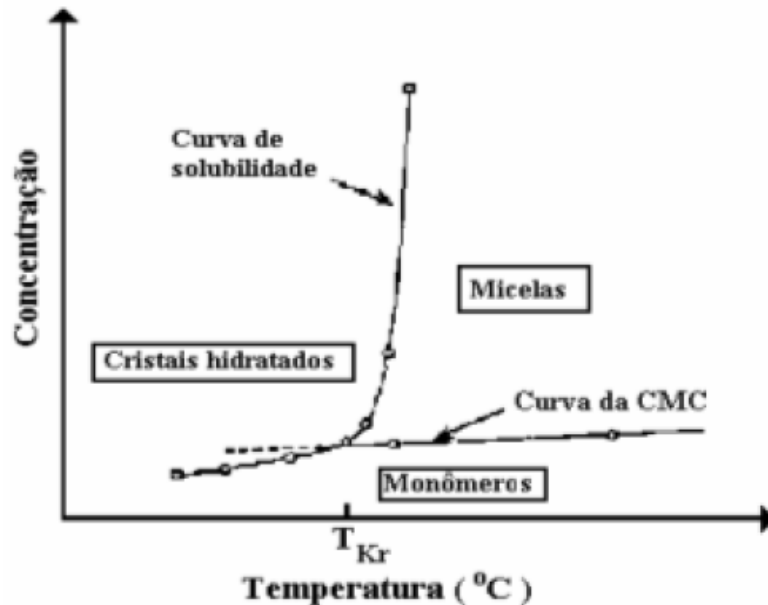


Figura 2.15. Ocorrência do ponto de Kraft (Vale, 2009).

Observando a Figura (2.15), é possível concluir que o tensoativo se encontra na forma de monômeros justamente pelo nível de solubilidade estar abaixo do necessário para que ocorra o processo de micelização.

2.5.8. Ponto de turbidez

Os tensoativos não-iônicos não apresentam as mesmas características observadas no Ponto de Kraft. Com o aumento da temperatura, a solução de tensoativos se separa em duas fases a uma determinada concentração (Fig. 2.16). Acima do ponto de turbidez, há a formação de duas fases: uma com alta concentração de tensoativos, chamada de *coacervato*, e outra com baixa concentração de tensoativos, chamada de *diluída* (Santos *et. al.* (b), 2007). Dessa forma, a micelização dessa solução ocorre abaixo do ponto de turbidez.



Figura 2.16. Ocorrência do ponto de turbidez (Vale, 2009).

Alguns fatores podem influenciar a temperatura de turbidez em uma solução tensoativa (Curbelo, 2006):

- Estrutura molecular: o número de óxidos de etileno (OCH_2CH_2) tendem a elevar a temperatura de turbidez, devido ao fato desse óxido aumentar a solubilidade do tensoativo na água;
- Adição de eletrólitos à solução: altera a temperatura de turbidez reduzindo a solubilidade do tensoativo na água;
- Adição de compostos orgânicos: altera a temperatura de turbidez e a solubilidade em água da solução tensoativa pelas interações com a cadeia hidrofóbica do tensoativo ou interagindo com os grupos de óxidos de etileno;
- Outros tensoativos (particularmente espécies iônicas): a adição desses tensoativos na solução principal contribui para a formação de micelas mistas, aumentando a temperatura de turbidez.

2.5.9. Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)

A característica principal dos surfactantes se encontra na capacidade de emulsionar dois líquidos originalmente imiscíveis. Esses tensoativos são chamados de emulsificadores e atuam facilitando essa emulsificação.

O conceito de BHL foi introduzido por Griffin (1954) para ajudar a selecionar o melhor tensoativo para uma emulsão, quantificando os efeitos individuais das partes polar e apolar existentes na estrutura molecular dos tensoativos. A predominância de quaisquer que seja das duas partes, determinará características específicas e a aplicabilidade da molécula tensoativa (Griffin, 1954).

A Tabela (2.4) mostra a escala de BHL para tensoativos não-iônicos, e sua afinidade com a água. O valor 20 equivale a 100% de parte hidrofílica na molécula, sendo que o valor 10 equivale ao equilíbrio entre as partes hidrofílicas (óxidos de etileno) e hidrofóbicas.

Tabela 2.4. Faixas de BHL e suas aplicações (Curbelo, 2006).

Faixa de BHL	Aplicação	Nonilfenóis Etoxilados (mols de EO)	Álcoois Laurílicos Etoxilados (mols de EO)
4 – 6	Emulsionante A/O	1,8	-
7 – 9	Umectante	4,0	2 a 3
8 – 19	Emulsionante O/A	4 a 40	3 a 23
13 – 15	Detergente	9,5 a 15	9
10 – 18	Solubilizante	5 a 40	6 a 23

Pode-se inferir da Tabela (2.4) que os emulsionantes óleo-água podem possuir características estritamente hidrofílicas enquanto que os solubilizantes podem alcançar o equilíbrio entre as duas partes (hidrofílica e hidrofóbica). Existem ainda outros fatores que interferem na escolha do tensoativo, bem como: estrutura do substrato, condições do meio, temperatura, entre outros.

Um tensoativo predominantemente hidrofílico significa que a parte da estrutura molecular hidrofílica (cabeça) possui tamanho maior do que quando essa característica não é observada. O inverso ocorre quando a característica hidrofóbica prevalece.

Segundo Curbelo (2006), Davies e Rideal (1963) propuseram um método para o cálculo do BHL em que abrange a contribuição de cada parte da molécula separadamente (Eq. 4).

$$BHL = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (4)$$

Em que H_i e L_i são os valores dos grupos funcionais hidrofílicos e lipofílicos (hidrofóbicos), respectivamente. Alguns desses valores, para algumas moléculas estão mostrado na Tab. (2.5).

Tabela 2.5. Valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos usados no cálculo do BHL (Curbelo, 2006 *apud* Lange, 1999 e Myes, 2006).

Grupo hidrofílico	H_i	Grupo lipofílico	L_i
- OCH_2CH_2	0,33	- $OCH_2CH_2CH_2$ -	0,150
- O - (éter)	1,28	- CH_2CH_2O -	0,330
- CO_2H	2,1	- $CH =$	0,475
- CO_2R (éster livre)	2,4	- CH_2 -	0,475
- $N =$ (amina terciária)	9,4	- CH_3	0,475
- $SO_3^-Na^+$	11,1	- $OCH_2CH_2CH_2CH_2$	0,620
- $CO_2^-Na^+$	19,1	- CF_2 -	0,870
- $CO_2^-K^+$	21,1	- CF_3	0,870
- $SO_4^-Na^+$	38,7		

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nessa seção serão apresentados os materiais e os métodos utilizados para a caracterização dos surfactantes analisados. Os testes consistiram em determinar a concentração micelar crítica, o ângulo de contato, o pH e a análise da espectrografia de infravermelho de cada surfactante.

3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Na Tabela (3.1) estão descritos os equipamentos utilizados.

Tabela 3.1. Equipamentos Utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Medidor de pH	HANNA	pH 21
Espectrômetro de Infravermelho	Thermo Scientific	Nicolet iS10
Balança Analítica	Ohaus	AR2140 (210g)

3.2. VIDRARIAS UTILIZADAS

Na Tabela (3.2) são descritas as vidrarias utilizadas.

Tabela 3.2. Vidrarias utilizadas.

Vidraria	Quantidade
Béquer 50mL	3
Béquer 500mL	2
Pipeta graduada 5mL	1
Conta - gotas	1
Balão Volumétrico	1

3.3. TENSOATIVOS

Foram analisados cinco tensoativos, gentilmente cedidos pelo Laboratório de Cerâmicas – Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). A seguir são descritas as principais características físico-químicas de cada um dos solutos (Tabelas (3.3) a (3.7)).

Tabela 3.3. Características físico-químicas | DARVAN 821A (Vanderbilt, 2000).

DARVAN 821A	Fabricante	<i>Vanderbilt</i>
	Aparência	<i>Amarela, Líquida</i>
	pH	<i>7,0</i>
	Temperatura de ebulição	<i>100°C</i>
	Densidade	<i>1,16 mg/m³</i>
	Volatilidade	<i>60% (v/v)</i>

Tabela 3.4. Características físico-químicas | DARVAN 811 (Vanderbilt, 2010).

DARVAN 811	Fabricante	<i>Vanderbilt</i>
	pH	<i>7,0</i>
	Densidade	<i>1,3 mg/m³</i>
	Viscosidade	<i>180 cp</i>
	Solubilidade	<i>Muito solúvel em soluções aquosas</i>
	Total de sólidos	<i>43%</i>

Tabela 3.5. Características físico-químicas | DUROMAX B-1022 (DOW (a), 2008).

DUROMAX B - 1020	Fabricante	<i>DOW</i>
	pH	<i>7,0 – 8,0</i>
	Total de sólidos	<i>45%</i>
	Densidade (25°C)	<i>1,08g/ml</i>
	Viscosidade	<i>400 cp</i>

Tabela 3.6. Características físico-químicas | DUROMAX D-3005 (DOW (b), 2008).

DUROMAX D - 3005	Fabricante	<i>DOW</i>
	pH	<i>6,0 – 7,0</i>
	Total de sólidos	<i>35%</i>
	Densidade (23°C)	<i>1,16 g/ml</i>
	Viscosidade	<i>100cp</i>
	Forma iônica	<i>Sal de amônia</i>

Tabela 3.7. Características físico-químicas | DISPEX A40 (BASF, 2011).

DISPEX A40	Fabricante	<i>BASF</i>
	pH	<i>7,5</i>
	Total de sólidos	<i>45%</i>
	Densidade (20°C)	<i>1,3 g/cm³</i>
	Viscosidade	<i>400cp</i>

Para fins de visualização, a Tab. (3.8) traz uma referência numérica para cada tensoativo. Essa tabela será utilizada para facilitar a apresentação dos resultados na seção de resultados e conclusões mais adiante.

Tabela 3.8. Referencial numérico dos tensoativos analisados.

Tensoativo	Número
DARVAN 821A	I
DARVAN 811	II
DUROMAX B – 1020	III
DUROMAX D – 3005	IV
DISPEX A40	V

3.3. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS TENSOATIVOS

Para determinar o valor da concentração micelar crítica, faz-se necessário a análise da tensão superficial para diversas concentrações. Para tal, foi preparada uma solução base e a partir dessa, foram obtidas as outras por diluição.

Para obter a solução base foi pesado 1g de tensoativo e depois diluído em 100 mL de água destilada. Para diminuir o erro e melhorar a apresentação dos resultados, foi preparada uma solução base e seis diluições para cada tensoativo estudado, sendo que cada solução corresponde a um ponto no gráfico. As concentrações utilizadas estão mostradas na Tab. (3.9).

Tabela 3.9. Diferentes concentrações obtidas nos ensaios.

Concentração (ppm)
10000
2000
400
80
16
3,2
0,64

A partir da solução mais concentrada (10000 ppm), foram obtidas todas as outras concentrações, sendo que cada diluição corresponde a 20% da solução anterior. Por exemplo: para obter uma solução de 2000 ppm, pipetam-se 20mL da solução base (10000 ppm) em um balão volumétrico, completando até 100mL com água destilada; esse processo é repetido para todas as outras concentrações.

3.4. TENSÃO SUPERFICIAL

O método utilizado para a aferição da tensão superficial foi o do peso da gota. Ele parte do princípio de que a circunferência multiplicada pela tensão superficial é a força que mantém juntas as duas partes de uma coluna líquida. Quando esta força está equilibrada pela massa da porção inferior, a gota desprende-se (Pilling, 2014).

A tensão superficial pode ser calculada pela Lei de Tate mostrada na Eq.(5):

$$\gamma_g = \frac{mg}{2\pi r f} \quad (5)$$

onde:

γ_g = tensão superficial $\left(\frac{N}{m}\right)$

m = massa da gota (kg)

g = aceleração da gravidade $\left(\frac{m}{s^2}\right)$

r = raio do tubo (m)

O fator de correção f é adicionado à Lei de Tate original para corrigir o erro causado pela não formação perfeita da gota, onde 40% do líquido fica retido no tubo (Fig. 3.1) (Pilling, 2014).

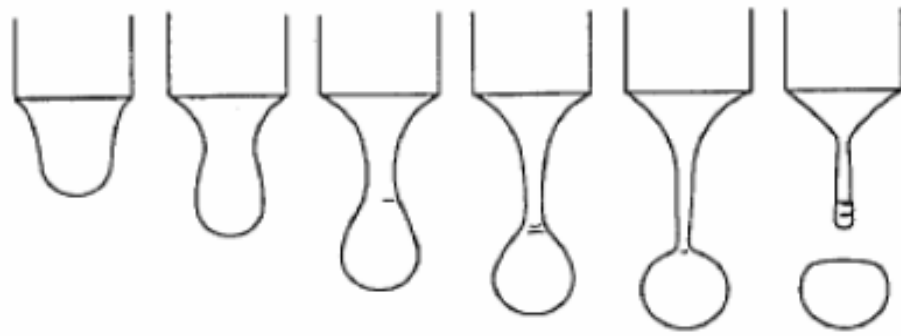


Figura 3.1. Fotografia em alta velocidade da queda de uma gota (Pilling, 2014).

O fator de correção f é uma função do raio do tubo e do volume da gota, como indicado na Tab. (3.10).

Tabela 3.10. Fator de correção (Pilling, 2014).

$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	$* f^a$
0.00	1.0000	0.75	0.6032	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.25	0.652
0.35	0.7011	0.85	0.5992	1.30	0.640
0.40	0.6828	0.90	0.5998	1.35	0.623
0.45	0.6669	0.95	0.6034	1.40	0.603
0.50	0.6515	1.00	0.6098	1.45	0.583
0.55	0.6362	1.05	0.6179	1.50	0.567
0.60	0.6250	1.10	0.6280	1.55	0.551
0.65	0.6171	1.15	0.6407	1.60	0.535
0.70	0.6093	1.20	0.6535		

* Os valores dessa coluna são menos precisos que os das outras duas.

Segundo Pilling (2014), pode ser utilizado o valor de 0,6 para o valor f sem ocorrência de erros significativos. Nessa pesquisa, foi utilizado esse valor devido à dificuldade de cálculo do volume da gota pela falta de densímetro no laboratório.

O raio do tubo de vidro pode ser calculado a partir da massa da gota de um líquido padrão, onde é conhecido o valor da tensão superficial (Eq. 6) (Pilling, 2014).

$$r \sim \frac{\frac{m_t}{n} 9,8}{2(0,6)(3,1416)\gamma_a} \quad (6)$$

onde:

m_t = massa total das gotas

n = número total de gotas

γ_a = tensão superficial da água a 20°C = 0,0728 N/m

Na Tabela (3.11) são encontrados valores para a massa de uma gota d'água à temperatura de 20°C; para temperaturas próximas, utiliza-se a relação indicada na Eq. (7).

$$\text{massa da gota a } 20^\circ\text{C} = \text{massa da gota na } t^\circ\text{C} \times \left(\frac{\gamma_{20^\circ\text{C}}}{\gamma_{t^\circ\text{C}}} \right) \quad (7)$$

Tabela 3.11. Massa de uma gota de água que se desprende de tubos com diferentes diâmetros (Pilling, 2014).

Massa da gota (g)	Raio do tubo (cm)	Massa da gota (g)	Raio do tubo (cm)
0.033450	0.09946	0.090467	0.318910
0.042347	0.13062	0.091620	0.323620
0.046901	0.14769	0.096392	0.341880
0.054678	0.17750	0.096918	0.343850
0.059700	0.19666	0.098680	0.350220
0.068026	0.23052	0.106230	0.379610
0.069869	0.23790	0.109660	0.392620
0.072682	0.23135	0.111610	0.399680
0.007753	0.26802	0.119570	0.427650
0.079680	0.27605	0.125220	0.447550
0.084270	0.29423	0.125750	0.449800
0.084880	0.29694	0.141420	0.500870

3.6.1. Materiais utilizados

- 1 pipeta graduada de 1mL;
- 1 frasco de plástico com tampa para cada solução (35 no total);
- Água destilada;
- 1 conta-gotas;
- 2 béqueres de 500mL;
- 3 béqueres de 50mL.

3.6.2. Procedimentos experimentais

- Colocou-se o líquido no conta - gotas;
- Recolheram-se dez gotas no béquero e anote a massa correspondente às gotas recolhidas;
- Determinou-se a massa de uma gota dividindo a massa total pela quantidade de gotas;
- Calculou-se a tensão superficial para cada amostra nas diferentes concentrações utilizando a Eq. (5).

3.5. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

A mensuração da cmc dos tensoativos foi realizada com o auxílio das tensões superficiais obtidas experimentalmente – foram plotados os gráficos da tensão superficial x concentração, tornando o eixo das abscissas o logaritmo da concentração e o eixo das ordenadas os valores adquiridos para a tensão superficial em diferentes concentrações. Com a visualização da mudança brusca na tensão superficial, são estabelecidas duas regiões distintas: antes e depois da mudança abrupta; a partir dessa delimitação, são traçadas duas linhas de tendência, uma para cada região. A cmc é determinada pela intersecção dessas duas retas, como já foi mostrado na seção 2.5.5.1.

3.6. ÂNGULO DE CONTATO

Para medir o ângulo de contato, foi utilizado um método bem simples utilizando-se de uma câmera, um aparato de sustentação e uma superfície para depositar a gota (Vendrami, 2013). Foram medidos os ângulos dos cinco tensoativos analisados nesse trabalho.

Os ângulos de contato foram obtidos com a ajuda de uma régua e de um transferidor. A câmera utilizada foi a do *smartphone* Moto G, com resolução de 5megapixels e tela 720p. A placa onde foi depositada a gota deve ser composta por arenito para se aproximar das características da rocha-reservatório (Curbelo, 2009). Como material de simulação, utilizou-se uma placa de material cerâmico (azulejo utilizado na construção civil) (Anexo I) por conter arenito em sua composição química.

O arranjo utilizado para sustentar o conta-gotas e garantir a uniformidade na deposição e mensuração do ângulo de contato está ilustrado na Fig. (3.2).

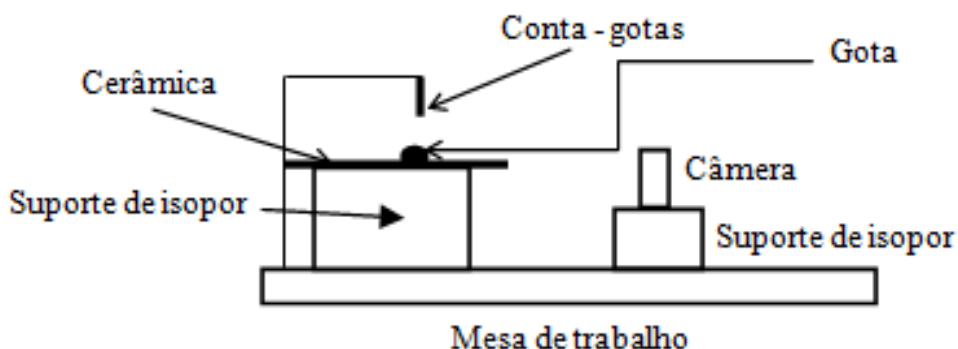


Figura 3.2. Aparato utilizado para medir o ângulo de contato.

As gotas foram produzidas com o mesmo conta-gotas utilizado na medida da concentração micelar crítica. Cada foto tirada foi impressa para posterior aferição dos ângulos.

3.7. MEDIDA DO PH

Para realizar os testes, foram utilizadas as diluições mais concentradas (10000 ppm) obtidas na medição da concentração micelar crítica.

Cada solução foi cuidadosamente aproximada do aparato de medição, anotando-se o valor do pH obtido. Após cada medida, o instrumento foi limpo com água destilada e preparado para receber a nova diluição. Foi medido o pH da água destilada também, para verificar a calibração do equipamento. O instrumento utilizado para a aferição está ilustrado no Anexo II.

3.8. ANÁLISE DE INFRAVERMELHO

Esse teste foi realizado para verificar a composição química dos surfactantes estudados. Com o auxílio do Espectrômetro de Infravermelho (Anexo III) e a técnica ATR (Refletância Total Atenuada) utilizando janela de ZnSe, foram obtidos os espectros característicos de cada tensoativo em função da absorbância x número de onda. Foram também realizados testes com água pura e, para efeito de comparação, foi obtido o espectro de uma solução tensoativa diluída.

Para cada deposição de amostras, foi realizado previamente o teste de *background*, com o objetivo de eliminar interferências externas na determinação do espectro. Após a realização dessa etapa, uma gota de amostra foi depositada na janela de ZnSe, realizando-se a leitura da amostra e o processamento das informações com o software OMNIC interfaceado ao equipamento. A limpeza do leitor foi feita utilizando algodão, álcool etílico 70% e um lenço seco.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos e suas discussões, de acordo com a metodologia utilizada e o disposto no referencial teórico.

4.1. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

Em todas as aplicações de tensoativos na indústria do petróleo – injeção de substância alcalina, polimérica ou tensoativa, por exemplo – é importante determinar o valor da concentração micelar crítica. Nesses processos petroquímicos o tensoativo deve estar presente em concentrações superiores à concentração micelar crítica, pois o efeito de alteração da tensão superficial ocorre mais eficazmente quando se inicia a formação de micelas na solução (Curbelo, 2006 *apud* Schramm, 1992).

A CMC também é útil para determinar o valor mais próximo da adsorção máxima na rocha – acima da concentração micelar crítica, o efeito de adsorção aumenta muito pouco. A micela é a configuração dos tensoativos com a melhor estabilidade, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica voltada para a água.

As Tabelas (4.1) a (4.5) mostram os valores para as tensões superficiais obtidos, enquanto que os Gráficos (4.1) a (4.5) trazem os resultados obtidos a partir das tensões superficiais calculadas para cada concentração. As duas linhas de tendência de cada gráfico foram obtidas traçando – se uma reta do primeiro ponto à esquerda até ponto máximo dos dados, e posteriormente, outra linha foi traçada entre o ponto máximo e o restante dos pontos. O software Origin 9.0 foi a ferramenta computacional utilizada para plotar todos os gráficos mostrados nessa seção.

Tabela 4.1. Tensões superficiais da amostra I.

Concentração (ppm)	Tensão superficial (N/m)
10000	0,081215483
2000	0,094809791
400	0,088900238
80	0,08035124
16	0,076298641
3,2	0,076123456
0,64	0,068730675

Tabela 4.2. Tensões superficiais da amostra II.

Concentração (ppm)	Tensão superficial (N/m)
10000	0,073904454
2000	0,077338068
400	0,078611075
80	0,070062077
16	0,066114588
3,2	0,062587543
0,64	0,056339299

Tabela 4.3. Tensões superficiais da amostra III.

Concentração (ppm)	Tensão superficial (N/m)
10000	0,071124862
2000	0,075504472
400	0,073659196
80	0,073238754
16	0,071767205
3,2	0,070330693
0,64	0,069676671

Tabela 4.4. Tensões superficiais da amostra IV.

Concentração (ppm)	Tensão superficial (N/m)
10000	0,067983222
2000	0,070108792
400	0,071498589
80	0,074406649
16	0,072246042
3,2	0,071790563
0,64	0,070564272

Tabela 4.5. Tensões superficiais da amostra V.

Concentração (ppm)	Tensão superficial (N/m)
10000	0,081484099
2000	0,081378988
400	0,081460741
80	0,079019838
16	0,077618363
3,2	0,073308827
0,64	0,071206615

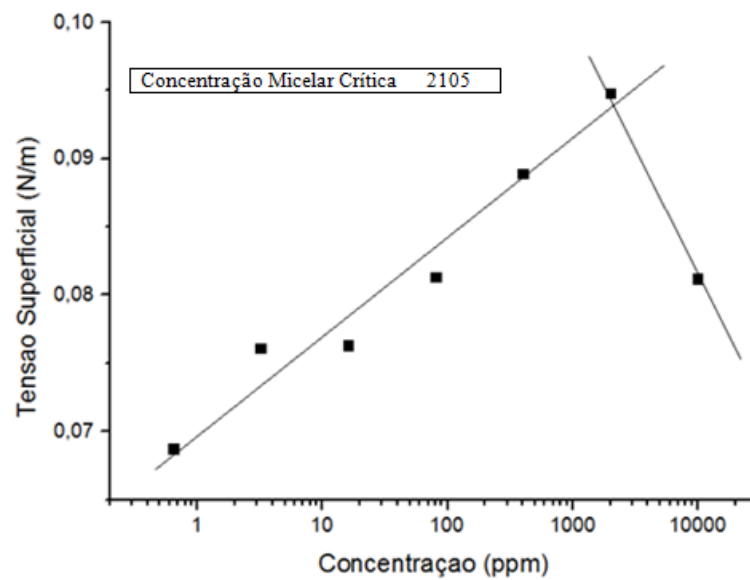


Gráfico 4.1. Concentração micelar crítica da amostra I.

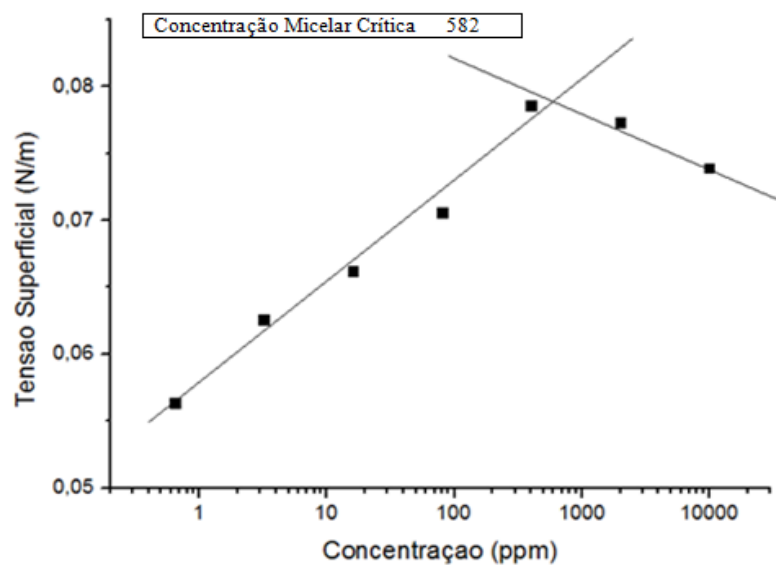


Gráfico 4.2. Concentração micelar crítica da amostra II.

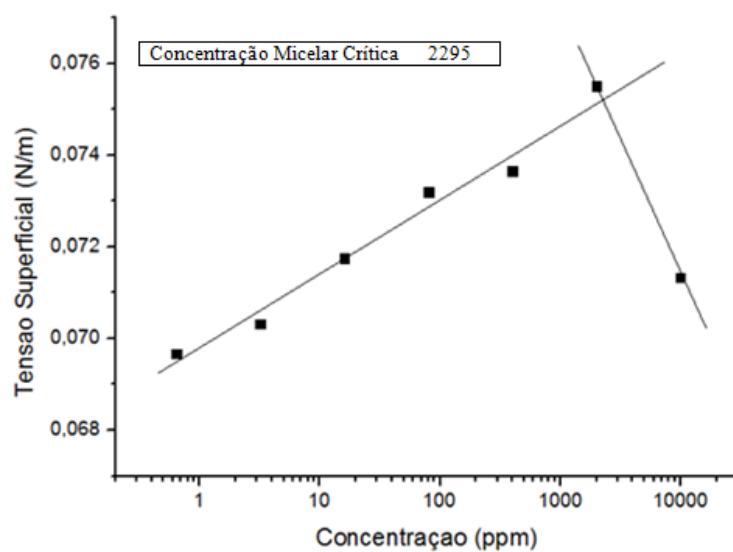


Gráfico 4.3. Concentração micelar crítica da amostra III.

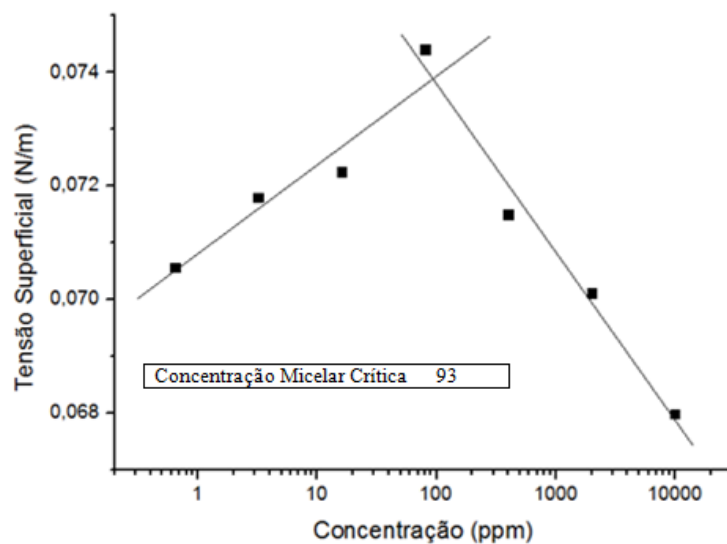


Gráfico 4.4. Concentração micelar crítica da amostra IV.

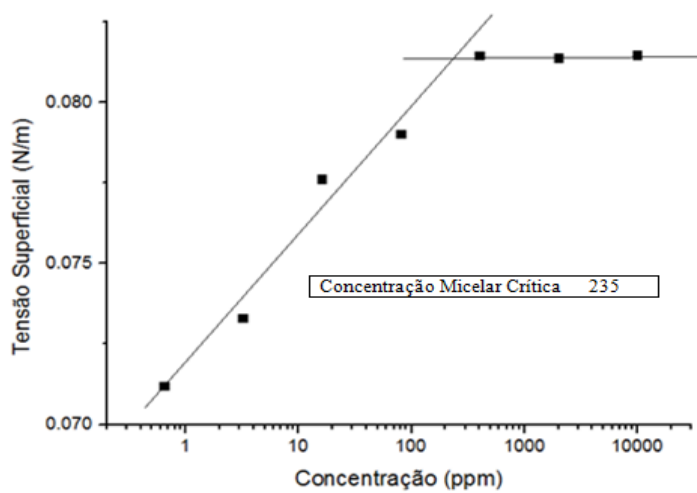


Gráfico 4.5. Concentração micelar crítica da amostra V.

A partir dos Gráficos (4.1) a (4.5), é possível inferir que o menor valor para a concentração micelar crítica ocorreu para o tensoativo IV, enquanto que o maior valor de cmc correspondeu à amostra III. Para a aplicação estudada nesse trabalho e de acordo com os resultados obtidos na análise da concentração micelar crítica, o tensoativo mais favorável à utilização na recuperação avançada é o que possui o menor valor de cmc, pois nessa situação, é necessário menos solvente para a injeção no poço de petróleo, reduzindo custos. A Tabela (4.6) enumera os tensoativos em ordem crescente de valores encontrados para a concentração micelar crítica.

Tabela 4.6. Resultados para a cmc em ordem crescente.

Amostra	Concentração Micelar Crítica
IV	93
V	235
II	582
I	2105
III	2295

Da Tabela (4.6), infere – se que o tensoativo em que é necessária a menor quantidade de solvente para a criação da solução injetada no poço é o correspondente à amostra IV, seguido pela V, II, I e III. Entretanto, essa informação não é suficiente para determinar o tensoativo mais economicamente viável. Seriam necessários outros testes para determinar o surfactante menos dispendioso (fator de recuperação e ensaios em testemunhos, por exemplo).

4.2. ÂNGULO DE CONTATO

As medidas do ângulo de contato são importantes para determinar a molhabilidade da rocha reservatório.

As Figuras (4.1) a (4.5) mostram as fotos dos ângulos de contato para cada tensoativo.

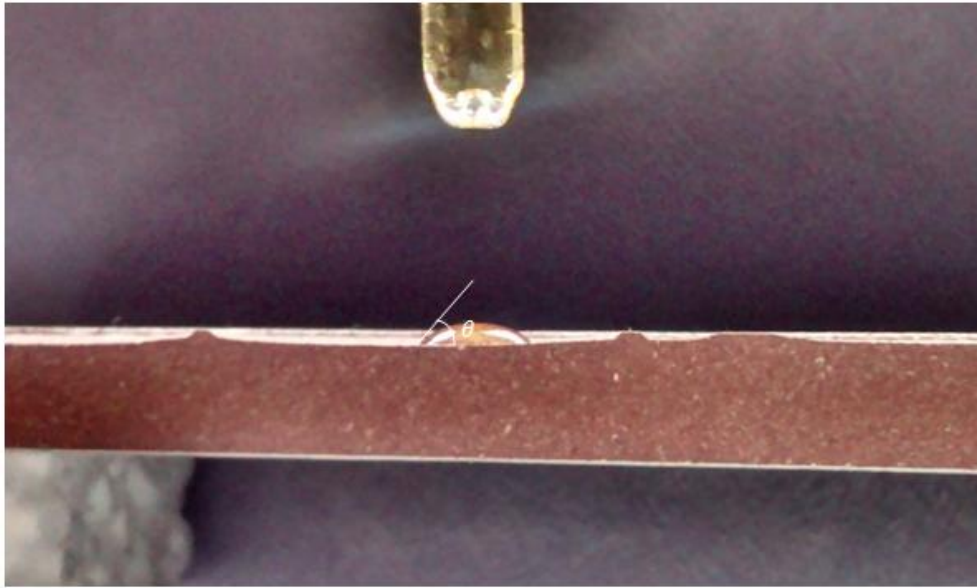


Figura 4.1. Ângulo de contato da amostra I.



Figura 4.2. Ângulo de contato da amostra II.

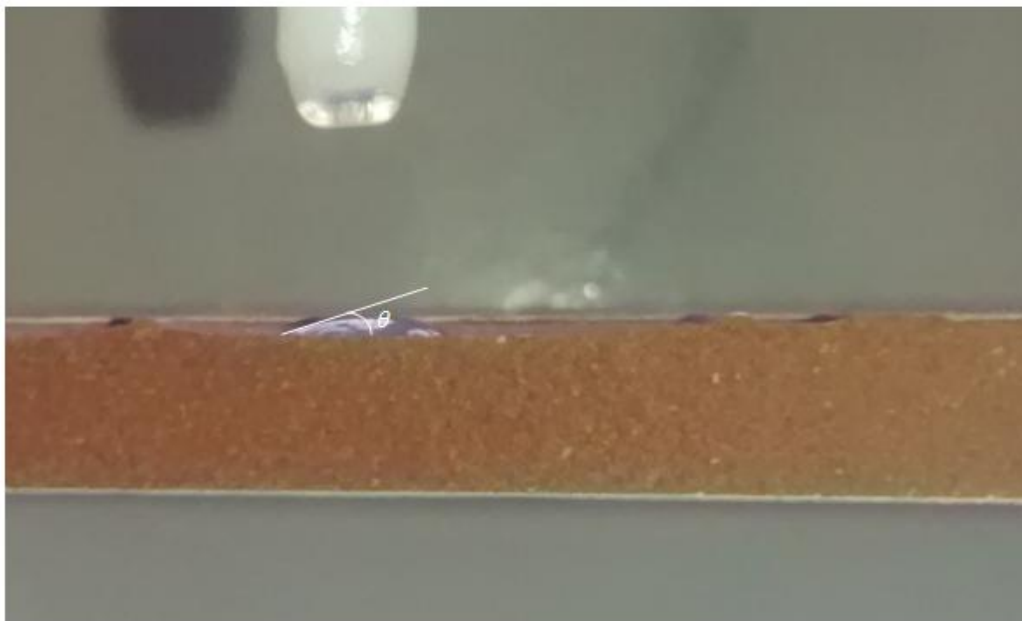


Figura 4.3. Ângulo de contato da amostra III.



Figura 4.4. Ângulo de contato da amostra IV.

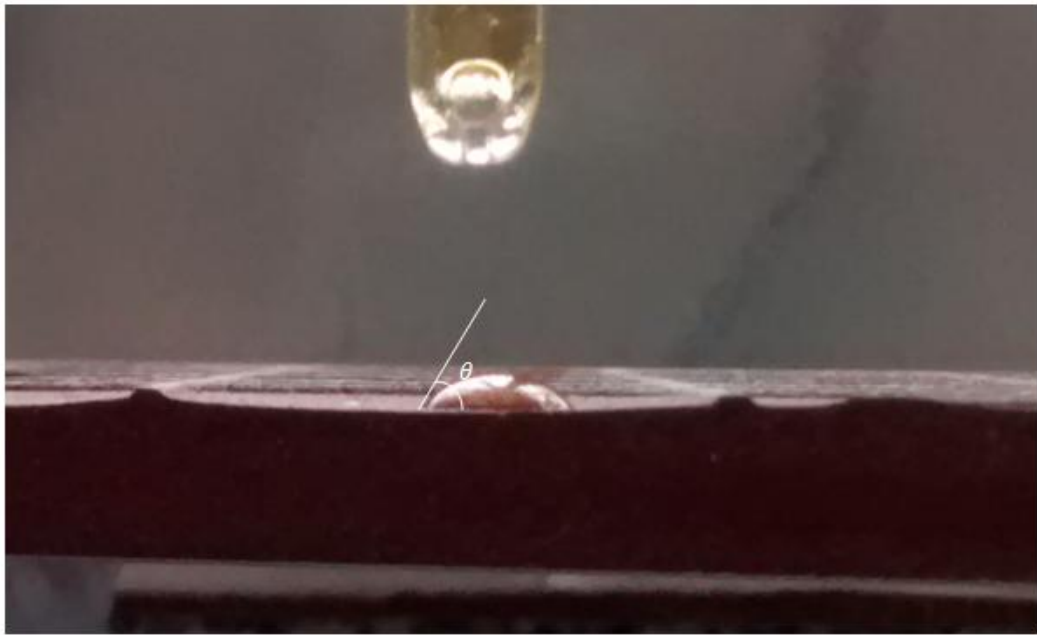


Figura 4.5. Ângulo de contato da amostra V.

A Tabela (4.7) traz as medições dos ângulos de contato para os tensoativos analisados.

Tabela 4.7. Ângulos de contato.

Tensoativo	Ângulo de Contato
I	50°
II	64,5°
III	25°
IV	51,5°
V	61°

Pode-se inferir da Tab. (4.7) que os tensoativos I, II, IV e V possuem valores mais propensos para a molhabilidade à água, comparados com o terceiro. O ângulo também é influenciado pela superfície em que a gota é depositada e as condições do ambiente circundante (pressão, temperatura e umidade).

O surfactante age como um modificador nessa característica da rocha, aumentando-a ou diminuindo-a. Quando é necessária a diminuição da molhabilidade da rocha, utilizam-se, por exemplo, surfactantes catiônicos de cadeia longa para aumentar o ângulo de contato para valores maiores que 90°, produzindo uma superfície hidrofóbica (Schramm, 2003).

De acordo com os resultados obtidos, todos os ângulos de contato estão na faixa entre $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, indicando que todos os tensoativos são molháveis a água (hidrofílicos), com diferentes níveis de molhabilidade (Curbelo, 2006).

4.3. MEDIDA DO PH

A Tabela (4.8) traz as medidas do pH dos tensoativos analisados.

Tabela 4.8. Medição do pH para cada tensoativo.

Amostra	pH
I	7,9
II	8,38
III	8,51
IV	7,5
V	8

Para efeitos de validação do experimento, foi medido o pH da água destilada para comparar com o descrito na literatura. Foi obtido o valor de pH 6,4, validando o teste realizado.

Foram utilizadas as soluções base (10000 ppm) na avaliação dos pHs. A adição da água destilada ao tensoativo puro aumenta seu pH, mudando sua característica original; essa conclusão pode ser percebida ao comparar os valores de pHs originais (Tabelas (3.3) a (3.7)) e os medidos nesse experimento.

4.4. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

A análise do espectro de infravermelho é importante para verificar a composição das amostras, determinando assim sua fórmula química. Para a interpretação dos espectros e conseqüentes ponderações sobre a possível estrutura molecular do tensoativo, foi utilizado o esquemático mostrado na Fig. (4.6) abaixo e o quadro que traz agentes tensoativos de uso comum na química analítica (Tab. 4.9).

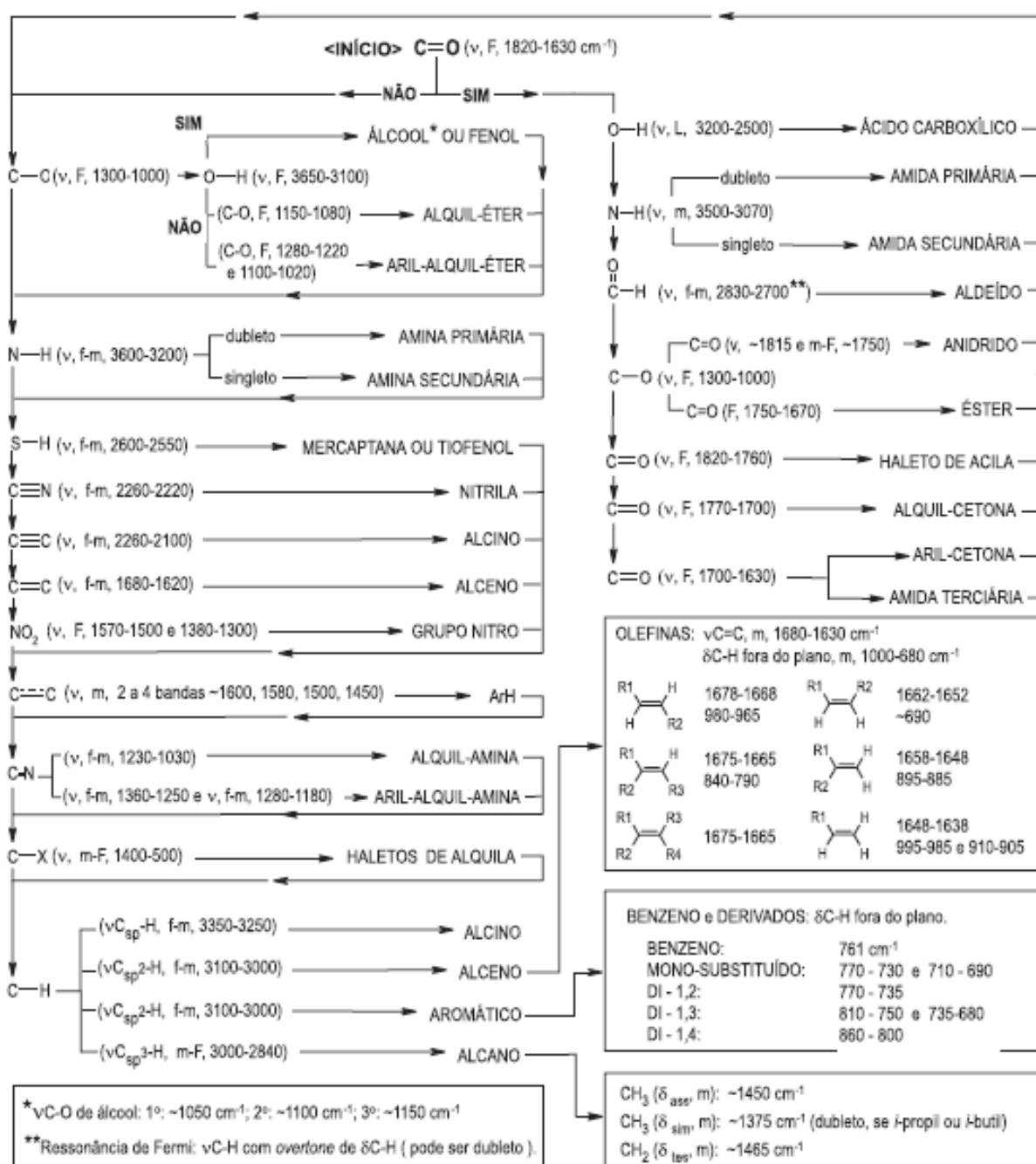


Figura 4.6. Esquema para interpretação de espectros de infravermelho de substâncias orgânicas (Lopes, 2004).

Tabela 4.9. Tensoativos comuns na química analítica (Maniasso, 2000).

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{pyridine ring})\text{Cl}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3\text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}]_2\text{PO}_2^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÔTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Nos Gráficos (4.6) a (4.12) são ilustrados os resultados obtidos no espectrômetro de infravermelho.

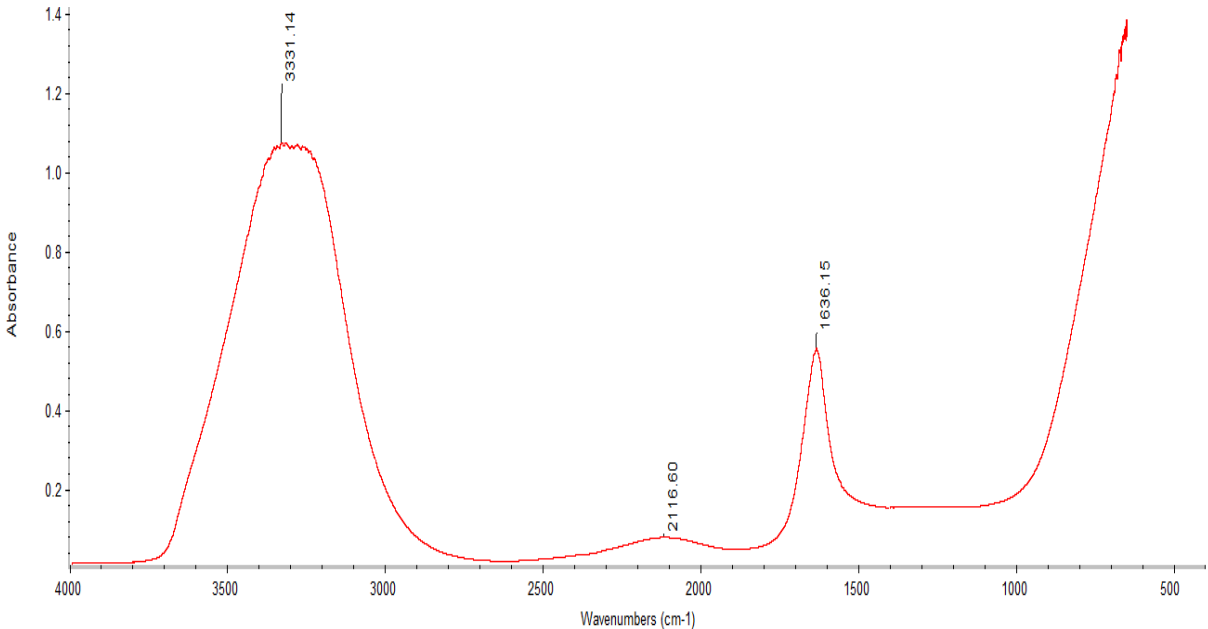


Gráfico 4.6. Espectro da água pura.

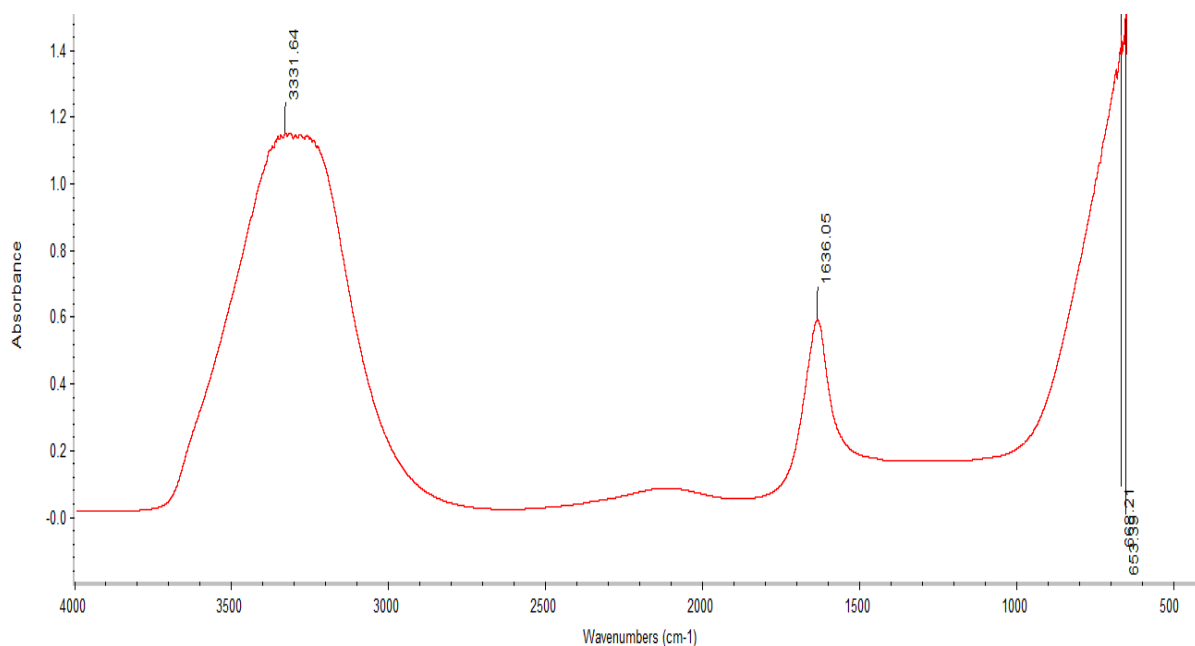


Gráfico 4.7. Espectro da amostra I (10000 ppm).

O espectro do Gráfico (4.6) correspondente a água utilizada para diluição dos padrões contendo os tensoativos, mostra as bandas características do grupo O-H na região de 3331 e 1636 cm^{-1} . Já o Gráfico (4.7), que corresponde ao espectro da amostra I com concentração de 10000 ppm em água, só se observaram as bandas características a água, devido ao fato da concentração do tensoativo ser baixa (1%) e a sensibilidade do equipamento FTIR não detectar nesta faixa.

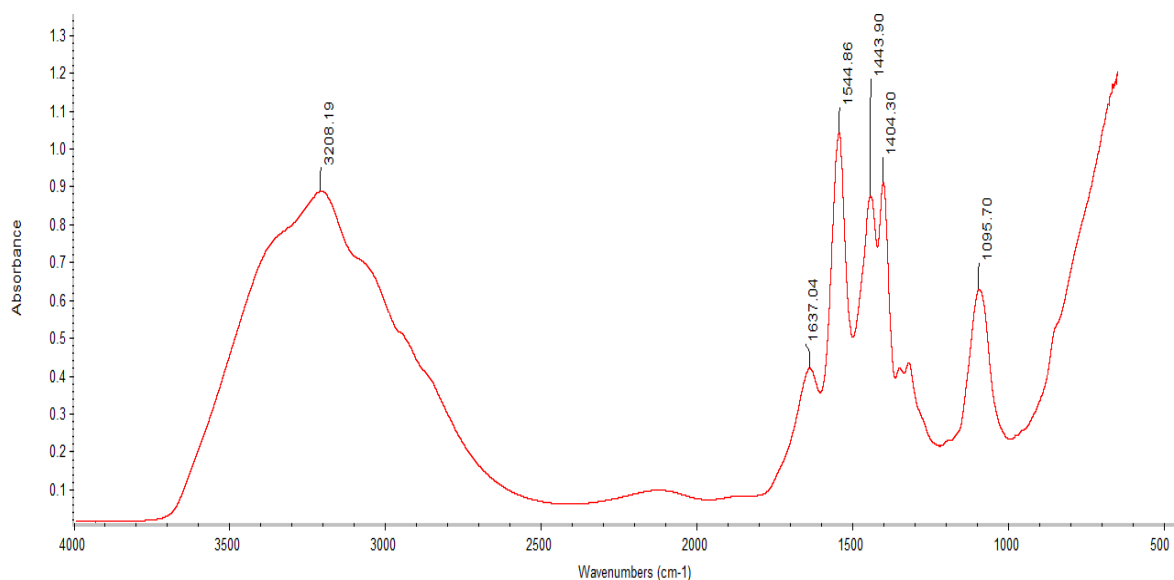


Gráfico 4.8. Espectro da amostra I.

Com o apoio do esquema mostrado na Fig. (4.6) e as informações contidas na Tab. (4.9), é possível inferir que, para a amostra I, são encontrados os seguintes grupos funcionais (Tab. 4.10).

Tabela 4.10. Grupos funcionais da amostra I.

Numero de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3208,19	$N-H$ (amida)
1637,04 - 1544,86	$C=O$
1443,9 - 1404,3	$C-H$
1095,7	$C-O$

Uma configuração molecular possível para esse tensoativo é, de acordo com a Tab. (4.9), a mostrada na Tab. (4.11) abaixo.

Tabela 4.11. Estrutura molecular possível para a amostra I.

Agente tensoativo	Fórmula química
4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

A molécula apresentada na Tab. (4.11) corresponde a um tensoativo anfótero.

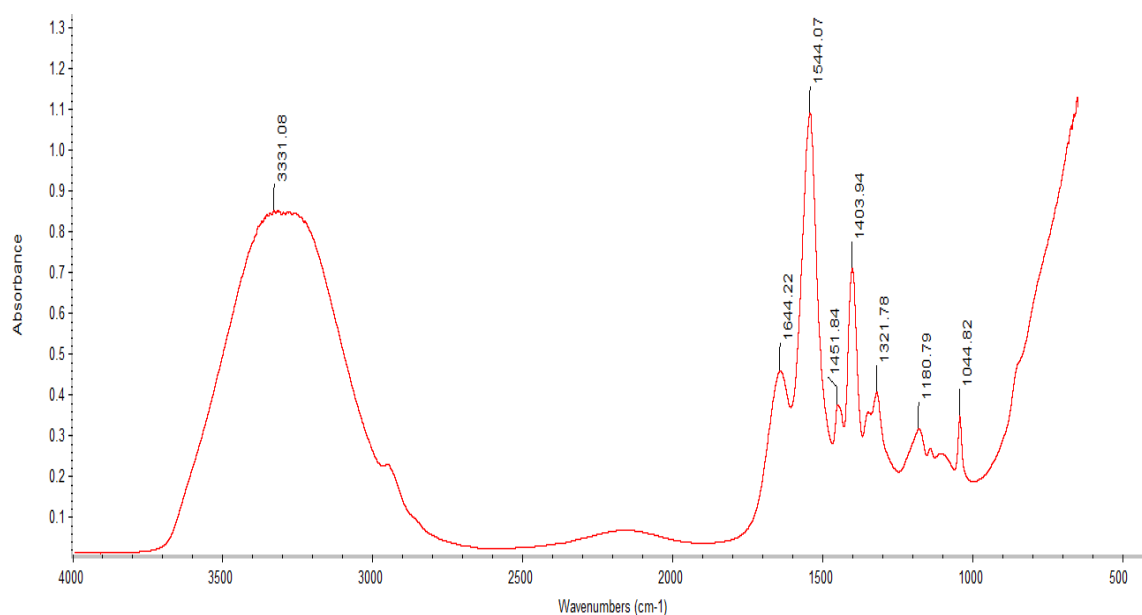


Gráfico 4.9. Espectro da amostra II.

O espectro do Gráfico (4.9) correspondente a amostra II, mostrou comportamento bastante similar ao encontrado na amostra I. A diferença encontrada foi na viscosidade – isso pode ocorrer pela diferença de concentração do óleo em que é dissolvido o princípio ativo do tensoativo, comparado com o primeiro. A amostra II foi dissolvida em uma base menos viscosa do que a amostra I. A configuração molecular é também bastante semelhante para as duas amostras, podendo ser consideradas equivalentes.

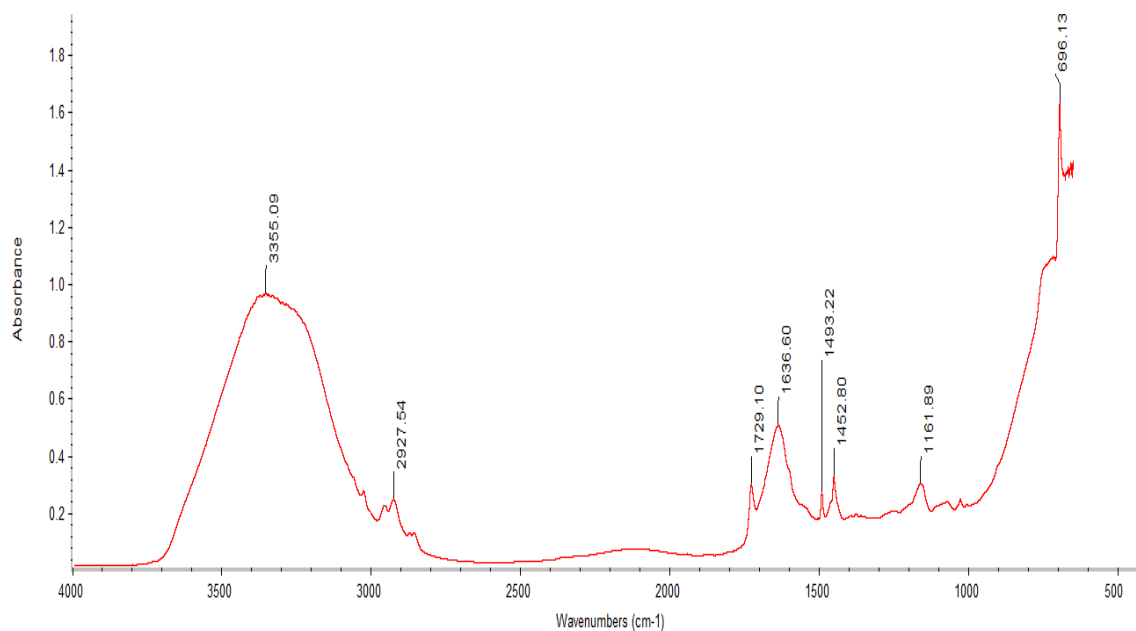


Gráfico 4.10. Espectro da amostra III.

Para a amostra III podem ser verificados os seguintes grupos funcionais (Tab. 4.12):

Tabela 4.12. Grupos funcionais encontrados no espectro da amostra III.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3355,09	$N - H$
2927,54	$O - H$
1729,1 - 1636,6	$C = O$
1493,22 - 1452,8	CH
1161,89	CO

De acordo com o espectro do Gráfico (4.10) correspondente à amostra III, e de acordo com os grupos funcionais encontrados, pode-se concluir que a amostra III possui estrutura molecular semelhante à encontrada na primeira. Possíveis variações no radical R da molécula apresentada na Tab. (4.11) podem justificar as diferenças encontradas no espectro da amostra I comparada com a III.

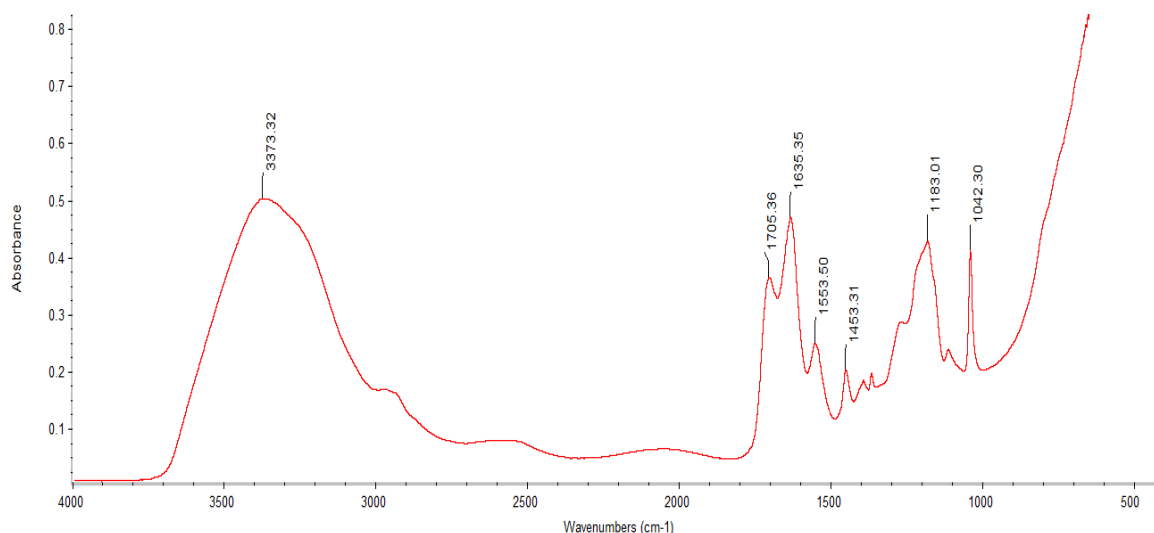


Gráfico 4.11. Espectro da amostra IV.

A possível configuração molecular da amostra IV é a indicada na Tab. (4.13). A estrutura química desse tensoativo difere dos analisados anteriormente pelo radical – R.

Tabela 4.13. Estrutura molecular possível para a amostra IV.

Agente tensoativo	Fórmula química
4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3 - R$

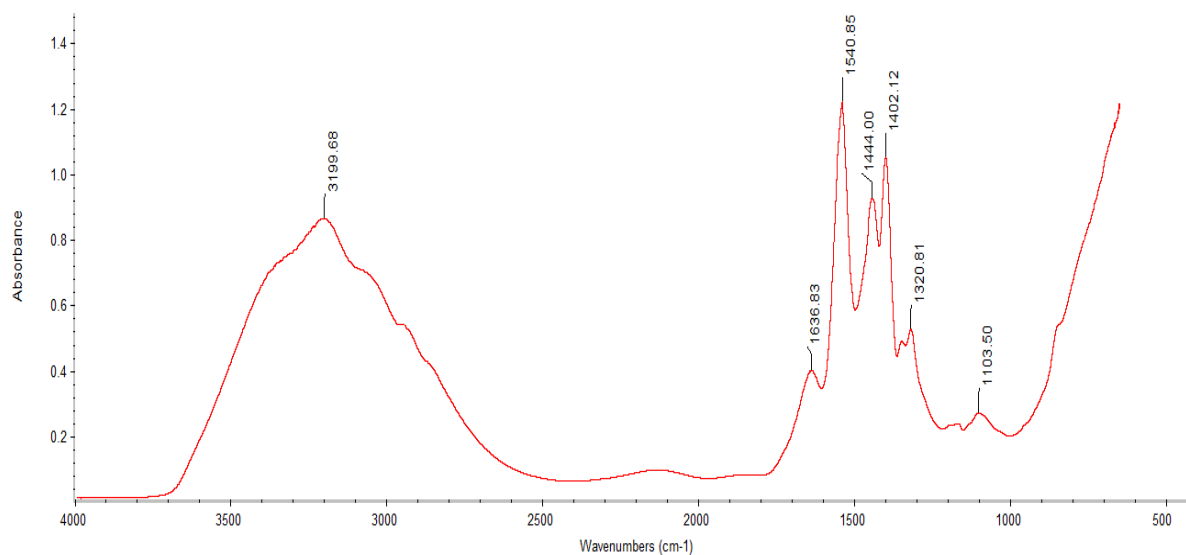


Gráfico 4.12. Espectro da amostra V.

O espectro obtido para a amostra IV e V são bastante similares, indicando que, provavelmente, esses tensoativos pertençam à mesma classe de surfactantes. Vale ressaltar que mesmo em amostras com estruturas químicas tão semelhantes, as concentrações micelares críticas variaram consideravelmente de um para o outro.

5. PROJEÇÕES FUTURAS

Devido ao potencial econômico e científico do trabalho aqui apresentado, existem diversas vertentes de estudo que poderiam ser realizados com o objetivo de aprimorar os resultados e enriquecer as conclusões.

Experimentos complementares abrangendo as interações dos tensoativos com a rocha-reservatório e com o óleo são os principais ramos de pesquisa que poderiam dar prosseguimento a esse trabalho.

Entre os desdobramentos possíveis, podem ser citados:

- Estudo da tensão interfacial entre o óleo da rocha e a solução de tensoativo com e sem salmoura;
- Ensaios de adsorção na rocha com o objetivo de verificar a perda de solução tensoativa para a rocha;
- Determinar a temperatura de turbidez e o ponto de Kraft;
- Mensurar o fator de recuperação do óleo com a solução tensoativa e com isso realizar a avaliação econômica da injeção da solução e;
- Determinar a eficiência de varrido da rocha-reservatório.

6. CONCLUSÕES

A recuperação avançada de petróleo possibilita a extração do óleo de forma mais eficaz, tornando o investimento no campo petrolífero mais economicamente rentável. Mas para usufruir das vantagens desse processo, são necessários estudos cada vez mais elaborados nesse campo da ciência e em áreas correlatas, com o objetivo de tornar os processos existentes cada vez mais eficientes.

Esse trabalho teve por objetivo a realização de alguns testes em tensoativos comerciais para comprovar sua eficácia e estabelecer alguns parâmetros para basear a tomada de decisões. Com os resultados obtidos nos experimentos realizados, não foi possível comprovar a eficácia imediata das amostras analisadas na recuperação secundária do petróleo.

Entretanto, ainda é possível obter algumas conclusões úteis que facilitem a escolha de qual tensoativo analisado é o mais adequado à utilização na recuperação secundária do petróleo. Os resultados obtidos no teste de concentração micelar crítica, por exemplo, mostram que a amostra IV, por possuir menor cmc, é a que menos utiliza solventes para a solubilização, se tornando a mais economicamente viável nesse quesito. Já para o ângulo de contato, que é requisito inicial para calcular a molhabilidade da rocha, infere-se que os tensoativos analisados são mais molháveis a água. Na espectrometria de infravermelho foi possível observar a estrutura molecular das amostras testadas e concluiu-se que os tensoativos são bastante similares entre si, pertencendo a uma mesma família de surfactantes.

Mesmo com a dificuldade na realização dos experimentos de forma mais acurada, foram obtidos resultados satisfatórios. O assunto abordado nesse trabalho possui grande interesse na indústria petrolífera e no meio acadêmico, o que possibilita a continuação e o aprofundamento da pesquisa aqui realizada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

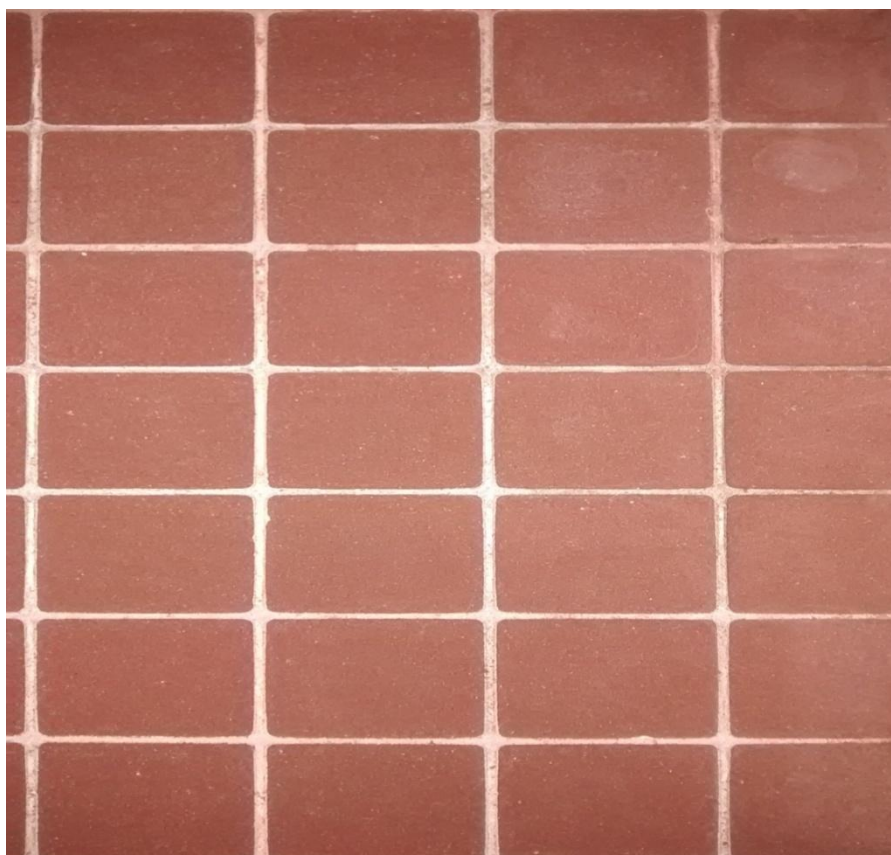
- ABADLI, F. Simulation Study of Enhanced Oil Recovery by ASP (Alkaline, Surfactant, and Polymer) Flooding for Norne Field C – segment. 2012. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Departamento de Engenharia de Petróleo e Geofísica Aplicada, Norwegian University of Science and Technology, Norway. 2012, pp. 1 – 10.
- AWOLOLA, K. A. Enhanced Oil Recovery for Norne Field (Statoil) C – segment Using Alkaline – Surfactant – Polymer Flooding. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Departamento de Engenharia de Petróleo e Geofísica Aplicada, Norwegian University of Science and Technology, Norway. 2012, pp. 29.
- BASF. Technical Information – Displex A40. 2011. 3 p. Disponível em: <<http://goo.gl/htVttC>>. Acesso em 20 de maio de 2014.
- BORSATO, D. *et. al.* Detergentes Naturais e Sintéticos. 2ª edição. Londrina: Eduel, 2004. 182 p.
- CERESANA. Brochure Market Study Surfactants, 2012. Disponível em: <<http://goo.gl/UP5hJm>>. Acesso em 14 de maio de 2014.
- CURBELO, F. D. S. Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos. 2006. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2006, pp. 1- 32.
- DOW (a). Technical Information – Duramax B-1022. 2008. 3p. Disponível em: <<http://goo.gl/dv4f0h>>. Acesso em 20 de maio de 2014.
- DOW (b). Technical Information – Duramax D-3005. 2008. 3p. Disponível em: <<http://goo.gl/9Z9nIJ>>. Acesso em: 20 de maio de 2014.
- GRIFFIN, W. C. Calculation of HLB Values of Non – Ionic Surfactants. Journal Society Cosmetics Chemistry, 1954, pp. 249 – 256.
- HANNA INSTRUMENTS. Imagem do medidor de pH utilizado. Disponível em <<http://goo.gl/yGcrAr>>. Acesso em 04 de junho de 2014.
- JAMALOEI, B. Y. Insight into the Chemistry of Surfactant – Based Enhanced Oil Recovery Processes. Canadá, p. 1 – 10, novembro. 2009.
- JORNADA, A. C. L. D. Interpretação de Perfis Elétricos na Caracterização dos Reservatórios de Camisea, Peru. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 2008, pp. 21.
- LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. Química Nova, Bahia, vol. 27, no. 4, p. 670 – 673, maio. 2004.
- MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. Química Nova, São Paulo, vol. 24, no. 1, p. 87 – 93, abril. 2000.
- MARKETSANDMARKETS. Surfactants Market by product types (anionic, non - ionic, cationic, amphoteric), substrates (synthetic/petrochemical, Bio – based/Natural/Green), Geography & Applications: Global Industry Trends & Forecasts to 2017, 2012. Disponível em: <<http://goo.gl/cAFvXP>>. Acesso em: 13 de maio de 2014.
- MILLIOLI, V. S. Avaliação da Potencialidade da Utilização de Surfactantes na Biorremediação de Solo Contaminado com Hidrocarbonetos de Petróleo. 2009. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009, pp. 52.
- MIRANDA, H. C. B. Interpretação Conjunta de Dados de GPR e Medidas de Permeabilidade Sobre um Análogo de Reservatório Siliciclástico Falhado na Bacia de Tucano, NE do Brasil. 2004. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2004, pp. 30.
- MYERS, D. Surfactant Science and Technology. Canadá: John Wiley & Sons, 2006.
- NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações. Química Nova, São Paulo, vol. 25, no. 25, p. 772 – 776, março. 2002.
- PILLING, S. Prática 5 – Tensão Superficial de Líquidos. Universidade do Vale do Paraíba, São Paulo. Disponível em: <<http://goo.gl/fro61v>>. Acesso em 13 de maio de 2014.
- PIROLLÔ, M. P. S. Estudo da Produção de Biossurfactantes Utilizando Hidrocarbonetos. 2006. 57 f. Dissertação (Mestre em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2006, pp. 10.
- SALAGER, J. L. Surfactants: Types and Uses. Mérida, Venezuela: 2002. Versão 2.

- SANDERSEN, S. B. Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding. 2012. 125 f. Tese (PhD em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Bioquímica, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby. 2012, pp. 1 – 23.
- SANTOS, F. K. G. Avaliação do Comportamento de Fluidos Micelares na Recuperação Avançada de Petróleo. 2009. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2009, pp. 2 – 12.
- SANTOS, F. K. G. *et. al.* (a). Determinação da Concentração Micelar Crítica de Tensoativos Obtidos a partir de Óleos Vegetais para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo. 4º PDPETRO, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, outubro. 2007.
- SANTOS, F. K. G. *et. al.* (b). Seleção de Tensoativos Não Iônicos para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo. 4º PDPETRO, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, outubro. 2007.
- SCHRAMM, L. L. Surfactants and their Applications. Cambridge, United Kingdom: 2003.
- SILVA, S. N. R. L. Glicerol como Substrato para a Produção de Biosurfactante por *Pseudomonas aeruginosa* UCP0992. 2009. 135 f. Dissertação (Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife. 2009. pp. 18.
- THERMO SCIENTIFIC. Product Specifications – Nicolet iS10 FT – IR Spectrometer. 2008. 4 p. Disponível em <<http://goo.gl/b5IKc5>>. Acesso em 27 de maio de 2014.
- THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.
- VALE, T. Y. F. Desenvolvimento de Tensoativos e Sistemas Microemulsionados para a Recuperação de Petróleo. 2009. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2009, pp. 25 – 47.
- VANDERBILT. Material Safety Data Sheet – Darvan 821A. 2000. 5 p. Disponível em: <<http://goo.gl/38oasC>>. Acesso em 20 de maio de 2014.
- VANDERBILT. Technical Data – Darvan 811. 2010. 4 p. Disponível em: <<http://goo.gl/KuM67p>>. Acesso em 20 de maio de 2014.
- VENDRAMI, J. A. *et. al.* Medição de Ângulo de Contato com Webcam. Universidade de São Paulo. 2013.
- WILLHITE, G. P. Waterflooding. Richardson, Texas: 1986. vol. 3. (SPE Textbook Series).

ANEXOS

ANEXO I: Cerâmica utilizada na análise do ângulo de contato.	63
ANEXO II: Medidor de pH.....	64
ANEXO III: Espectrômetro de Infravermelho (Thermo Scientific, 2008).	65
ANEXO IV: Propriedades das rochas e fluidos.	66

ANEXO I: Cerâmica utilizada na análise do ângulo de contato.



ANEXO II: Medidor de pH.



Medidor de pH utilizado (<http://goo.gl/yGcrAr>, 04 de junho de 2014).

ANEXO III: Espectrômetro de Infravermelho (Thermo Scientific, 2008).



Espectrômetro de Infravermelho (Thermo Scientific, 2008).

ANEXO IV: Propriedades das rochas e fluidos.

IV. PROPRIEDADES DAS ROCHAS E FLUIDOS

As propriedades das rochas e fluidos são de extrema importância para qualquer estudo realizado dentro da área de engenharia de petróleo. Algumas propriedades serão explanadas a seguir: porosidade, saturação, permeabilidade, mobilidade, molhabilidade, grau API e fator de resistência e fator de resistência residual.

IV.1. Porosidade

Para Santos (2009), essa propriedade indica a capacidade de armazenamento de fluidos na rocha, além de fornecer a capacidade de absorver e reter fluidos. É definida basicamente como a razão entre o volume dos espaços vazios e o volume total da rocha (Eq. a):

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (a)$$

E o volume total é mostrado na Eq. (b):

$$V_t = V_p + V_s \quad (b)$$

sendo que:

ϕ = porosidade

V_t = volume total da rocha

V_p = volume poroso

V_s = volume dos sólidos

Segundo Thomas (2001), a porosidade depende da forma, da arrumação e da variação de tamanho dos grãos, além do grau de cimentação da rocha (Fig. IV.1).

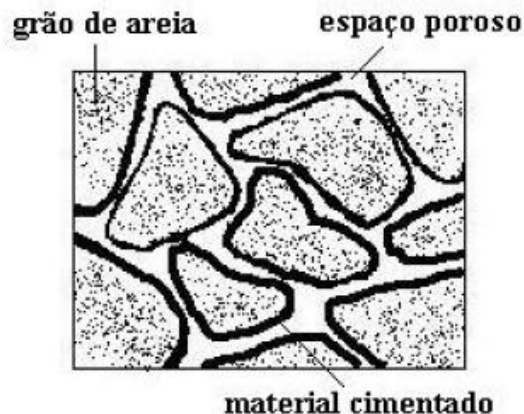


Figura IV.1. Representação de um meio poroso em uma rocha reservatório (Curbelo, 2006).

O grau de cimentação da rocha pode influenciar na comunicação entre os poros das rochas, tornando-os algumas vezes totalmente isolados. Os conceitos de porosidade absoluta e porosidade efetiva caracterizam uma rocha reservatório quanto ao grau de possível obtenção de petróleo. O primeiro é obtido a partir da razão entre o volume de todos os poros, independentes da existência ou não de interconexão entre eles, e o volume total da rocha. A porosidade efetiva relaciona somente os poros interconectados com o volume total da rocha, a partir da razão entre eles. Para situação práticas, onde se deseja obter um resultado mais analítico, a porosidade efetiva possui um papel bem mais importante, pois representa o volume máximo de fluidos que podem ser extraídos da rocha.

A porosidade pode ser do tipo primária ou secundária. A primeira se dá no surgimento da rocha reservatório e a segunda devido a perturbações mecânicas após a formação inicial.

O grau de porosidade é medido a partir de perfis elétricos executados nos poços ou em ensaios de laboratório com amostras da rocha. Os valores de porosidade mais comuns variam de 5% - 35% concentrando-se entre 15% e 30% na maioria das rochas (Jornada, 2008).

IV.2. Saturação

Segundo Santos (2009), essa propriedade reflete a porcentagem de volume poroso que cada fluido abriga. Auxilia na avaliação econômica do poço de petróleo, pois com essa análise é possível obter o valor real de cada fluido na rocha, complementando os resultados obtidos na análise de porosidade.

A saturação de um determinado fluido é dada pela razão entre o volume do fluido e o volume poroso (Eq. c).

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad (c)$$

onde:

S_f = saturação do fluido

V_f = volume do fluido

V_p = volume poroso

Sendo que o somatório da saturação do óleo, água e gás representa a totalidade da rocha (Eq. d).

$$S_o + S_a + S_g = 1 \quad (d)$$

onde:

S_o = saturação do óleo

S_a = saturação da água

S_g = saturação do gás

IV.3. Permeabilidade absoluta

Mesmo que a rocha tenha quantidades suficientes de hidrocarbonetos e de poros, ainda sim é necessário realizar uma análise mais aprofundada sobre a disponibilidade de extração do óleo. Para que seja possível considerar determinado reservatório como comercialmente viável, é necessário que a rocha permita a passagem de fluido dentro dela. Para tal, é recomendado analisar os “canais porosos”, que são por onde os fluidos transitam dentro da rocha. Quanto mais intersecções, bifurcações e obstáculos, maior a dificuldade de extração do óleo. Uma maior área interconectada de poros, assim como o tamanho dos poros, são elementos considerados na análise da permeabilidade de um dado reservatório.

A medida da capacidade de locomoção do fluido por entre os canais porosos é chamada de permeabilidade, expressa pela lei de Darcy. Em 1856, trabalhando em meios granulados não-consolidados, Henry Darcy propôs que, para um fluxo horizontal de um fluido monofásico, a vazão do fluido (volume por unidade de tempo) que flui através de uma amostra do meio poroso, de comprimento L e seção reta de área A (Fig. IV.2), é dada por (Miranda, 2004):

$$Q = \frac{-kA\Delta P}{\mu L} \quad (e)$$

onde:

ΔP = diferença de pressão aplicada na amostra

μ = viscosidade superficial do fluxo

k = permeabilidade absoluta do meio poroso

Reescrevendo-a na forma diferencial, tem-se que:

$$u = \frac{Q}{A} = \frac{-k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (f)$$

Onde u é a velocidade superficial do fluxo e o sinal negativo indica que a pressão diminui na direção do fluxo (Miranda, 2004).

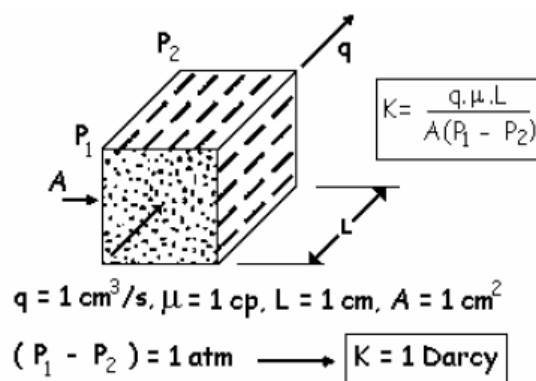


Figura IV.2. Fluxo linear (Thomas, 2001).

Por definição, um *darcy* é a permeabilidade de uma rocha na qual um gradiente de pressão de 1atm/cm promove a vazão de 1 cm³/s de um fluido de viscosidade 1 *centipoise* (um centésimo de *poise*, unidade de medida de viscosidade igual a 1dina-segundo/cm²) através de 1cm² de área aberta ao fluxo (Thomas, 2001).

Quanto maior a complexidade da interação entre o fluido e os poros, maior as transformações na energia do sistema, geralmente associadas à diminuição da pressão exercida pelo fluido. A permeabilidade é, portanto, não somente relacionada ao meio poroso ou ao fluido independentemente, mas também é diretamente influenciada pela interação entre ambos (Miranda, 2004).

Para ser comercial, o petróleo deve fluir a várias dezenas de *milidarcys* (*mD*). A Tabela (IV.1) descreve as faixas de classificação do petróleo de acordo com a permeabilidade:

Tabela IV.1. Classificação do petróleo quanto à permeabilidade (Santos, 2009).

Faixa de operação (milidarcys)	Classificação quanto à permeabilidade
Menor que 1	Baixa
Entre 1 e 10	Regular
Entre 10 e 100	Boa
Entre 100 e 1000	Muito boa
Maior que 1000	Excelente

IV.4. Permeabilidade efetiva

Essa característica determina a permeabilidade de cada fluido pertencente ao reservatório; se existe, por exemplo, água e óleo no reservatório, a permeabilidade efetiva demonstra um valor para cada um dos fluidos (Thomas, 2001). É simbolizada pela letra “k” seguida de um subscrito para cada fluido em questão.

As permeabilidades efetivas são proporcionais ao grau de saturação dos fluidos no meio poroso. Para cada valor de saturação tem-se um valor de permeabilidade efetiva. A Figura (IV.3) mostra curvas de permeabilidade efetiva ao óleo e a água em função da saturação da água.

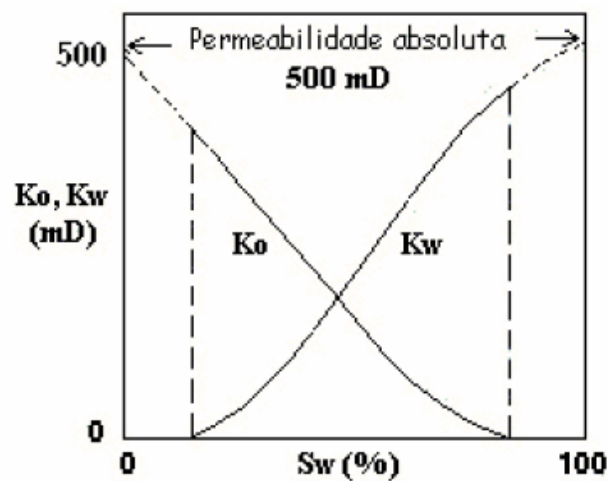


Figura IV.3. Curvas de permeabilidade efetiva x saturação de água (Thomas, 2001).

A partir de um meio poroso cilíndrico saturado completamente com água, injeta-se óleo continuamente. Enquanto o volume do óleo é relativamente pequeno, ele não forma uma fase contínua e não consegue fluir ($k_o = 0$). A partir de certa saturação do óleo denominada “crítica”, o óleo começa a fluir juntamente com a água. À medida que a injeção do óleo prossegue, a permeabilidade efetiva da água diminui enquanto que a do óleo cresce. A análise termina quando a saturação da água chega ao valor nulo (saturação irreduzível), sendo extraído apenas óleo (Curbelo, 2006).

O processo inverso é similar, invertendo apenas os fluidos (agora o reservatório está saturado com óleo e o fluido obtido no final será apenas água). O momento em que o óleo para de fluir é chamado de saturação de óleo residual (Curbelo, 2006).

IV.5. Permeabilidade relativa

Resume-se à operação de normalizar todos os valores de permeabilidade efetiva, dividindo-os por um valor de permeabilidade escolhido como base (a permeabilidade absoluta é o valor mais utilizado). Assim, pode-se definir:

Permeabilidade Relativa ao Óleo: $k_{ro} = \frac{k_o}{k}$

Permeabilidade Relativa ao Gás: $k_{rg} = \frac{k_g}{k}$

Permeabilidade Relativa à Água: $k_{rw} = \frac{k_w}{k}$

A Figura (IV.4) apresenta curvas de permeabilidade relativa à água e ao óleo versus saturação da água.

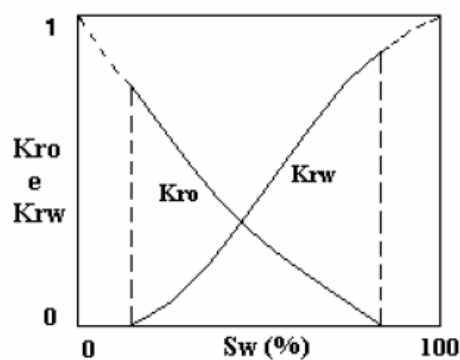


Figura IV.4. Curvas de permeabilidade relativa x saturação de água (Thomas, 2001).

A permeabilidade relativa nada mais é do que a permeabilidade efetiva tornada adimensional, variando de zero (inexistência de fluxo) a 1 (meio poroso 100% saturado).

IV.6. Mobilidade

A mobilidade de um fluido relaciona a permeabilidade efetiva com a viscosidade a partir da razão entre as duas. Por exemplo: a mobilidade do óleo (fluido deslocado) é dada por $\lambda_o = \frac{k_o}{\mu_o}$ e a da água (fluido injetado) por $\lambda_w = \frac{k_o}{\mu_o}$. A razão de mobilidade é mostrada na Eq. (g).

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w}{\mu_w} \frac{\mu_o}{k_o} \quad (g)$$

Quanto maior essa razão, menor será a eficiência de deslocamento do óleo, devido ao fato da água possuir maior permeabilidade do que o fluido deslocado (óleo). A água criará caminhos preferenciais entre os poços injetores e produtores, chamados de *viscous fingering* e, conseqüentemente, canalizações (Fig. IV.5). A solução para esse problema é manter a mobilidade menor que 1; para tal, utiliza-se geralmente soluções poliméricas para o aumento da viscosidade do fluido deslocante (água) ou injeção de vapor para reduzir a viscosidade do óleo (Curbelo, 2006). O local de perfuração dos poços produtores devem se localizar longe do aquífero e da capa de gás para evitar a formação dos *fingers*, devido a característica do gás de possuir alta mobilidade.

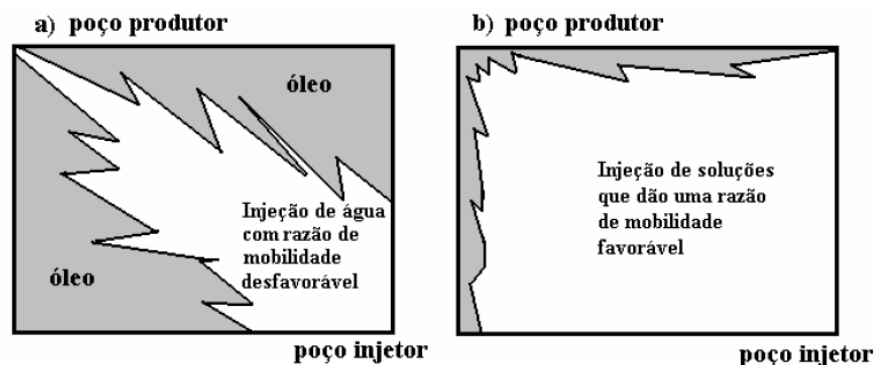


Figura IV.5. Fenômeno de *viscous fingering* que ocorre na injeção de água, comparando com injeções de soluções poliméricas onde tal efeito não é observado (Curbelo, 2006).

IV.7. Molhabilidade

Para Santos (2009), essa propriedade é uma das mais importantes características da formação, porque indica diretamente a eficiência na produção de hidrocarbonetos.

Quando duas fases fluidas são colocadas em contato com uma superfície sólida, uma das fases é mais atraída pela superfície. A fase que é mais atraída é chamada de fase molhante (formando um filme) e a outra por não molhante (formando uma gota) (Curbelo, 2006).

A molhabilidade é explicada, quantitativamente, pelo balanço de forças existente entre as duas fases imiscíveis, na linha de contato entre os dois fluidos (água e óleo) e o sólido (Fig. IV.6).

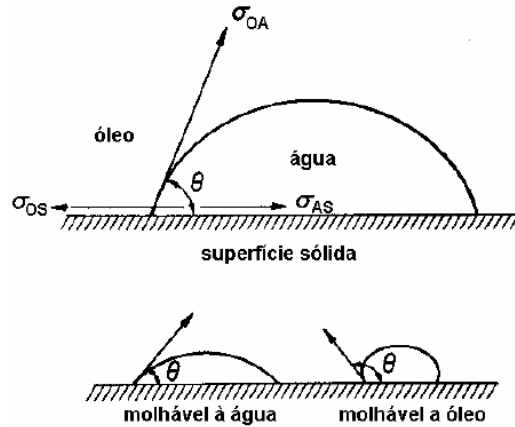


Figura IV.6. Molhabilidade do sistema água/óleo/superfície sólida (Curbelo, 2006).

Na Figura (IV.6), σ_{OS} é a tensão interfacial entre o óleo e a superfície sólida, σ_{AS} corresponde à tensão interfacial entre a água e a superfície e σ_{OA} é a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa. Realizando o equilíbrio de forças a partir da premissa que o somatório das forças que atuam na linha de contato (superfície sólida) é igual a zero, obtém-se a relação de Young expressada na Eq. (h).

$$\sigma_{OS} - \sigma_{AS} = \sigma_{OA} \cos \theta \quad (h)$$

Para sistemas molháveis a água, o ângulo de contato equivale a $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$; já para sistemas molháveis a óleo, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ e para sistemas com molhabilidade intermediária, o ângulo equivale a 180° (Curbelo, 2006).

A Equação (h) é deduzida utilizando um sistema ideal, sem considerar características como a rugosidade (tendência de afastar o ângulo do valor de 90°), a heterogeneidade, a contaminação e a mobilidade das superfícies. Algumas propriedades do líquido também não foram abrangidas, como por exemplo: composição, viscosidade, e adição de agentes tensoativos que modificam a tensão superficial.

Mudanças na recuperação de óleo são claramente demonstradas com as mudanças na molhabilidade, através do ajuste na composição da salmoura a ser injetada (método de baixo custo utilizado para aumentar a recuperação do óleo).

IV.8. Grau API (°API)

Segundo Santos (2009), o Grau API, do *American Petroleum Institute*, determina a densidade relativa de um óleo ou derivado. Essa escala é medida em graus e varia

inversamente à densidade relativa. Quanto maior o grau API, mais leve e mais comercialmente aceito é o petróleo. A Tabela (IV.2) mostra a classificação do petróleo de acordo com o grau API:

Tabela IV.2. Classificação do óleo de acordo com o grau API (Santos, 2009).

°API	Classificação
> 30°	Leve
Entre 21° e 30°	Médio
< 21°	Pesado
≤ 10	Extra pesado

O Grau API é determinado pela Eq. (i):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (i)$$

onde: d é a densidade relativa do óleo à condições normais de temperatura e pressão (20°C e 1 atm).

IV.9. Fator de resistência e fator de resistência residual

A aplicação de soluções (tensoativos ou polímeros) para controle de mobilidade tem grande penetração no interior da formação, sendo de suma importância a determinação do fator de resistência e fator de resistência residual (Curbelo, 2006).

O fator de resistência é usado para descrever o efeito da redução da mobilidade por meio do aumento da viscosidade da água e da diminuição da permeabilidade da água e a mobilidade da solução injetada (Eq. j).

$$F_R = \frac{K_w \mu_s}{\mu_w K_s} \quad (j)$$

onde: K_w é a permeabilidade efetiva à água, μ_s é a viscosidade da água, K_s é a permeabilidade efetiva do fluido injetado e μ_w a viscosidade da solução injetada.

O fator de resistência residual é usado para descrever a redução da permeabilidade e é definido como a relação entre a mobilidade da água antes e depois da injeção da solução (Eq. k).

$$F_{Rr} = \frac{K_{wa}}{K_{wd}} \quad (k)$$

onde: K_{wa} é a permeabilidade à água antes da injeção da solução e K_{wd} é a permeabilidade à água depois da injeção da solução.